

# ПОЛИМЕРНЫЕ СМЕСИ

## Том I: Систематика

Под редакцией  
Д.Р. Пола и К.Б. Бакнелла

Перевод с английского  
под редакцией  
проф., д-ра хим. наук В.Н. Кулезнева

ИЗДАТЕЛЬСТВО



НАУЧНЫЕ ОСНОВЫ и ТЕХНОЛОГИИ

Санкт-Петербург, 2009

# POLYMER BLENDS

---

## Volume 1: Formulation

*Edited by*

**D. R. Paul**

*Department of Chemical Engineering  
and Texas Materials Institute  
The University of Texas at Austin  
Austin, TX 78712-1062*

**C. B. Bucknall**

*School of Industrial and Manufacturing Science  
Cranfield University  
Cranfield, Bedford MK43 0AL, United Kingdom*



A WILEY-INTERSCIENCE PUBLICATION

**JOHN WILEY & SONS, INC.**

New York / Chichester / Weinheim / Brisbane / Singapore / Toronto

**УДК 543.07**  
**ББК 22.251Англ**  
**П50**

**П50** Полимерные смеси. Том I: Систематика / под ред. Д.Р. Пола и К.Б. Бакнелла / Пер. с англ. под ред. В.Н. Кулезнева. — СПб.: Научные основы и технологии, 2009. — 618 с.

ISBN 978-5-91703-006-7 (2 тома)  
ISBN 978-5-91703-013-5 (том I)  
ISBN 978-0-471-24825-8 (англ., 2 тома)  
ISBN 978-0-471-35279-9 (англ., том I)

В двухтомном издании собраны и обобщены все последние достижения в технологии получения полимерных смесей. Представленный материал — это уникальная комбинация различных взглядов на проблему со всех точек зрения: от ученых-теоретиков до технологов-практиков.

Первый том «Систематика» (*Formulation*) посвящен выяснению особенностей межмолекулярного взаимодействия в смесях. Применение малоуглового нейтронного рассеяния, техники электронно-микроскопического исследования, высокочувствительной калориметрии и других методов позволило увидеть и количественно охарактеризовать тончайшие детали межмолекулярных взаимодействий в смесях полимеров. Эффективность методов многократно усиливается успехами целенаправленного синтеза компонентов полимер-полимерных систем, что позволило в частности создавать модельные низкомолекулярные системы, помогающие понять, по аналогии, закономерности свойств общедоступных или даже многотоннажных смесей, которые сами по себе не поддаются тонкому анализу.

Особенно значительны успехи синтеза новых совмещающих добавок — компатибилизаторов, которые сегодня превратили полимерные смеси в сплавы и вывели их на новый уровень комплекса свойств.

Данная книга больше, чем просто справочник. Это практическое руководство, предоставляющее замечательную возможность работать над созданием смесей с превосходными свойствами.

УДК 543.07  
ББК 22.251Англ

*All Right Reserved. This translation published under license.*

Все права защищены. Никакая часть данной книги не может быть воспроизведена в какой бы то ни было форме без письменного разрешения владельцев авторских прав.

ISBN 978-5-91703-006-7 (2 тома)  
ISBN 978-5-91703-013-5 (том I)  
ISBN 978-0-471-24825-8 (англ., 2 тома)  
ISBN 978-0-471-35279-9 (англ., том I)

© John Wiley & Sons, Inc., 2000  
© Изд-во «Научные основы и технологии», 2009  
© Чмель А.Е., перевод, 2009

# Содержание

<b>Список авторов</b>	<b>13</b>
<b>Предисловие</b>	<b>17</b>
<b>Предисловие к русскому изданию</b>	<b>19</b>
<b>Предисловие редактора русского перевода</b>	<b>20</b>
<b>1. Введение</b>	<b>23</b>
I. Перспективы	23
II. Систематика	24
А. Термодинамика	24
Б. Характеристика	26
В. Формирование структуры	27
III. Функциональные свойства	28
А. Механические свойства и сопротивление разрушению	28
Б. Смещение для обеспечения специальных свойств	31
В. Смеси с усиливающим наполнителем	31
Г. Смеси эластомеров	32
Д. Вторичная переработка	32
IV. Заключение	33
V. Литература	34
<b>2. Статистическая термодинамика полимерных растворов и смесей</b>	<b>37</b>
I. Введение	37
II. Термодинамика сжимаемых растворов	38
А. Фазовая стабильность	38
Б. Термостимулированное разделение фаз	39
III. Современный подход к термодинамике растворов	42
А. Химический потенциал как среднее по ансамблю	43
Б. Жесткие молекулы	45
В. Некоторые результаты молекулярного моделирования	47
IV. Основы решеточной модели жидкости	53
А. Химический потенциал в отсутствие взаимодействий притяжения	55
Б. Конфигурационная энтропия	59
В. Конфигурационная энергетика	60
Г. Свободная энергия Гельмгольца	61



Д. Уравнение состояния при притягивающих взаимодействиях	61
Е. Химический потенциал при притягивающих взаимодействиях	62
V. Модифицированная модель Флори–Хаггинса	63
VI. Другие модели полимерных смесей	66
А. <i>SAFT</i>	66
Б. <i>PRISM</i>	67
В. <i>LCT</i>	69
VII. Заключение	69
VIII. Литература	71
Приложения:	72
Приложение А: Параметры уравнения состояния решеточной жидкости для молекулярных жидкостей	72
Приложение Б: Параметры уравнения состояния решеточной жидкости для полимерных жидкостей	74
<b>3. Приближение среднего поля для оценки взаимодействий полимер–полимер</b>	<b>76</b>
I. Введение	76
II. Термодинамические критерии взаиморастворимости смесей	77
III. Модель бинарного взаимодействия	80
А. Историческая перспектива	80
Б. Теоретическое развитие	81
В. Включение в модель влияния распределения последовательностей	83
IV. Предсказание и анализ фазового поведения смеси	84
А. Проблемы эксперимента	84
Б. Общая стратегия	86
В. Применение модели бинарных взаимодействий	88
V. Другие методы оценки энергий взаимодействия	102
А. Параметры растворимости	102
Б. Малоугловое нейтронное рассеяние	103
В. Снижение точки плавления	103
Г. Калориметрия	104
Д. Сорбция	104
Е. Спектроскопия	104
VI. Сводная таблица энергий бинарных взаимодействий	105
VII. Заключение	111
VIII. Литература	111
<b>4. Системы с водородной связью</b>	<b>115</b>
I. Введение	115
II. Инфракрасная спектроскопия как детектор специфических взаимодействий в полимерных смесях	116
III. Модели ассоциации: интуитивный первый шаг	119
IV. Сравнение некоторых экспериментальных результатов с теоретическими предсказаниями	123

А. Определение параметров, описывающих количество водородных связей	123
Б. Расчет фазового поведения	128
V. Интерассоциация в смесях, сополимерах и низкомолекулярных аналогах	134
VI. Статистическая термодинамика образования водородных связей	136
VII. Эффекты связности и экранирования: расчет контактов	143
VIII. Внутримолекулярное экранирование по данным инфракрасной спектроскопии	148
IX. Дальнейшее усложнение: проблемы доступности и разрежения	151
X. Расчет фазового поведения: учет эффектов экранирования	156
XI. Параллельные эффекты: смеси без водородных связей и их растворы	158
XII. Литература	161
<b>5. Полимерные смеси по данным аналоговой калориметрии</b>	<b>163</b>
I. Введение	163
II. Термодинамическое обоснование и теоретические подходы	164
III. Эксперимент и выбор модельных соединений	171
IV. Применение аналоговой калориметрии для исследования полимерных смесей	176
А. Сравнение с энергиями взаимодействия, полученными другими методами	176
Б. Смеси, включающие статистические сополимеры, с взаимодействиями (от слабых до средних)	178
В. Смеси с сильными взаимодействиями	180
V. Теплоты растворения	184
VI. Заключительные замечания	187
VII. Литература	188
<b>6. Смеси кристаллических полимеров</b>	<b>191</b>
I. Введение	191
II. Взаиморастворимые смеси	192
А. Микроструктура	192
Б. Кристаллизация	196
В. Плавление и депрессия точки плавления	201
Г. Сокристаллизация	206
III. Многофазные смеси	208
IV. Литература	209
<b>7. Смеси из жесткоцепных (жидкокристаллических) полимеров</b>	<b>211</b>
I. Введение	211
II. Решеточная модель Флори: лиотропные системы	213
А. Основы решеточной модели Флори для нематических жидкостей: стержни, растворенные в атермальном растворителе	213
Б. Стержни, растворенные в плохом растворителе	218
В. Полидисперсные стержни, растворенные в атермальном растворителе	219
Г. Смеси стержней и клубков в растворителе	220

Д. Смеси клубков с ветвистыми стержнями	223
III. Решеточная модель Флори: термотропные системы	224
А. Основные положения	224
Б. Чистые жидкости	225
В. Термотропные смеси стержней и клубков	226
Г. Термотропные смеси стержней и клубков: эффект полидисперсности	230
IV. Фазовая стабильность жидкокристаллических полимеров	231
А. Фундаментальные концепции фазовой стабильности	231
Б. Спинодальные линии на жидкокристаллических фазовых диаграммах	233
В. Фазовая стабильность жидкокристаллических полимеров: морфология	236
Г. Заключение	240
V. Литература	240
<b>8. Термодинамика смесей полиолефинов</b>	<b>243</b>
I. Введение	243
II. Методы измерений	244
А. Рассеяние нейтронов	244
Б. Анализ с помощью ядерных реакций	246
В. Светорассеяние	247
Г. <i>PVT</i> -диаграммы для чистых компонентов	247
Д. Другие методы	248
III. Результаты	248
IV. Интерпретация	252
А. Регулярные смеси	254
Б. Нерегулярные смеси	256
V. Практическое применение	258
VI. Заключение	259
VII. Литература	259
<b>9. Применение методов микроскопии для описания фазовой структуры</b>	<b>263</b>
I. Введение	263
II. Основные методы	264
А. Визуализация фаз	264
Б. Размер диспергированных фаз	276
В. Однородность дисперсий	283
III. Примеры применения	288
А. Выделение компонентов	288
Б. Процессы структурной перестройки	291
В. Дефекты эстетического характера	298
Г. Процессы разрушения	303
IV. Новые методы	307
V. Заключительные замечания	308
VI. Литература	309

<b>10. Вязкоупругие характеристики смесей полимеров</b>	<b>315</b>
I. Термический анализ смесей твердых полимеров	315
II. Переход в стеклообразное состояние в полимерных смесях	316
III. Методы описания вязкоупругих характеристик	319
А. Диэлектрическая релаксационная спектроскопия	319
Б. Динамический механический термический анализ	324
IV. Динамическая неоднородность в смесях взаиморастворимых полимеров	325
V. Полимерные смеси с кристаллизующимися компонентами	330
VI. Литература	340
<b>11. Оптические методы: рассеяние света, двулучепреломление и эллипсометрия</b>	<b>343</b>
I. Введение	343
II. Принципы и методы	344
А. Рассеяние света	344
Б. Двулучепреломление	348
В. Эллипсометрия	350
III. Практическое применение	352
А. Локальный порядок и однофазные смеси	352
Б. Релаксация цепей в однофазных смесях	353
В. Фазовый распад	356
Г. Конкуренция между кристаллизацией и фазовым распадом	362
Д. Уменьшение размеров и стабильность морфологии при реакционном смешении	365
Е. Границы раздела полимер–полимер	367
IV. Литература	371
<b>12. Рассеяние нейтронов и полимерные смеси</b>	<b>374</b>
I. Введение	374
II. Типы рассеяния	375
А. Малоугловое рассеяние нейтронов	375
Б. Отражение нейтронов	378
В. Неупругое и квазиупругое рассеяние нейтронов	380
III. Применения в области полимерных смесей	381
А. Малоугловое рассеяние нейтронов	381
Б. Отражение нейтронов	392
В. Динамика полимеров в смесях	397
IV. Заключение	399
V. Литература	400
<b>13. Состав и свойства смесей реакто- и термопластов</b>	<b>404</b>
I. Введение	404
II. Растворимость термопластов в исходных веществах для синтеза реактопластов	410
А. Фазовые диаграммы	410
Б. Поиск хороших реакционноспособных растворителей	414

В. Примеры смесей	416
III. Разделение фаз, индуцированное химическими реакциями	417
А. Диаграммы превращения	417
Б. Контроль возникающих морфологий	422
В. Переходы и превращения при фазовом разделении	428
Г. Разделение фаз и скорость реакции	431
IV. Конечные свойства отвержденных смесей	432
А. Ударопрочность	432
Б. Прочие свойства	436
V. Заключительные замечания	437
VI. Литература	438
<b>14. Химические реакции в смесях поликонденсационных полимеров: трансреакции, молекулярная и морфологическая характеристика</b>	<b>442</b>
I. Введение	442
II. Трансреакции во взаиморастворимых и взаимонерастворимых полимерных смесях	443
А. Смеси полиамид–полиамид	443
Б. Смеси полиэфир–полиэфир	447
В. Смеси полиамид–полиэфир	454
III. Молекулярные характеристики трансреакций	455
А. Растворимость	455
Б. Инфракрасная спектроскопия	455
В. Спектроскопия ЯМР	459
Г. Термический анализ	463
Д. Градиентная элюентная хроматография	467
IV. Влияние условий переработки расплава на кристаллизацию и плавление кристаллизующихся смесевых систем	468
А. Поведение при кристаллизации и плавлении	468
Б. Кристалличность и кристаллическая структура	471
V. Общие выводы	480
VI. Литература	481
<b>15. Морфология и свойства смесей, содержащих блок-сополимеры</b>	<b>484</b>
I. Введение	484
II. Микрофазы чистых блок-сополимеров	485
III. Морфология бинарных смесей блок-сополимеров и гомополимеров	488
А. Экспериментальные исследования	489
Б. Теоретическое моделирование	498
IV. Тройные смеси, содержащие блок-сополимеры	502
А. Симметричные смеси	503
Б. Асимметричные смеси	506
В. Межфазное натяжение	512
Г. Связь равновесной морфологии со смешением в расплаве	515

Д. Межфазная адгезия	518
V. Заключение и общие замечания	520
VI. Литература	520
<b>16. Факторы, влияющие на морфологию взаимонерастворимых полимерных смесей, полученных смешением в расплаве</b>	<b>525</b>
I. Введение	525
II. Теория деформации и распада капель	527
III. Влияние свойств материала на морфологию	532
А. Отношение вязкостей	532
Б. Состав	534
В. Упругость	537
Г. Напряжение сдвига	538
Д. Модификация границ	539
IV. Переходы капля–волокно	544
V. Сложные морфологии	547
А. Соперываемые фазы	547
Б. Морфология композитных капель	549
VI. Влияние методов переработки на морфологию	550
А. Закрытый смеситель	550
Б. Одно- и двухшнековая экструзия	552
В. Литье под давлением	555
VII. Выводы	557
VIII. Литература	558
<b>17. Реакционная компатибилизация</b>	<b>563</b>
I. Введение	563
II. Формирование сополимерных компатилизаторов в процессе переработки	565
А. Общие сведения	565
Б. Схемы реакций	566
В. Введение функциональных групп	568
III. Формирование морфологии в реакционно-компатилизированных смесях	570
А. Общие сведения	570
Б. Примеры	571
В. Роль стерической стабилизации	574
Г. Роль конфигурации концевых групп	576
Д. Молекулярный вес и реологические эффекты	578
Е. Роль физических взаимодействий	581
Ж. Временная эволюция морфологии	584
IV. Промышленно-значимые смеси: зависимость «структура–свойства»	586
А. Полиамиды, упрочненные каучуком	588
Б. Смеси полиамид–полипропилен	589
В. Смеси полиамид–АБС	590
Г. Смеси поликарбонат–АБС	590

Д. Смеси полибутилентерефталат–АБС	591
Е. Реакционные эластификаторы типа «сердцевина–оболочка»	593
Ж. Смеси полифениленоксид–полиамид	593
З. Смеси полифениленоксид–полиэфир	595
И. Смеси полифениленоксид–полифениленсульфид	597
V. Заключение	597
VI. Литература	598
<b>18. Технологические добавки</b>	<b>603</b>
I. Введение	603
II. Подготовка и типы технологических добавок	603
III. Функции технологических добавок	605
IV. Технологические добавки для ПВХ	605
А. Стимулирование плавления	605
Б. Возможные механизмы плавления	607
В. Дополнительные сведения	610
V. Технологические добавки для других полимеров	613
А. Поливинилиденхлорид	613
Б. Поливиниловый спирт	613
В. Полиолефины: смазочные технологические добавки	614
VI. Литература	615





# Список авторов

**В. Арриги (V. Arrighi)**

Департамент Химии, Университет Эриота-Уатта  
Department of Chemistry, Heriot-Watt University, Riccarton, Edinburgh EH14 4AS,  
United Kingdom

**М. Баллофф (M. Ballauff)**

Институт полимеров Университета Карлсруэ  
Polymer-Institut der Universitat Karlsruhe, Kaiserstrasse 12, 76128 Karlsruhe, Germany

**Дж. М. Брэди (J.M. Brady)**

Отдел исследования технологических полимерных добавок,  
Исследовательские лаборатории компании *Rohm and Haas*  
Plastics Additives Research Department, Rohm and Haas Company Research Laboratories,  
Bristol, PA 19007

**К.Б. Бакнелл (C.B. Bucknall)**

Школа науки, промышленности и производства, Университет Кронфилда  
School of Industrial and Manufacturing Science, Cranfield University, Cranfield, Bedford  
MK43 0AL, United Kingdom

**Д.Дж. Бакнелл (D.G. Bucknall)**

Департамент материалов, Оксфордский Университет  
Department of Materials, University of Oxford, Parks Road, Oxford OX1 3PH,  
United Kingdom

**У.У. Грэсси (W.W. Graessley)**

Департамент химической промышленности, Университет Принстон  
Department of Chemical Engineering, Princeton University, Princeton, NJ 08544

**Г. Гренинкс (G. Groeninckx)**

Лаборатория молекулярной структурной химии, Департамент химии,  
Левенский католический университет  
Department of Chemistry, Laboratory of Macromolecular Structural Chemistry,  
Catholic University of Leuven, B-3001 Heverlee, Belgium

**А.М. Джеймисон (A.M. Jamieson)**

Департамент макромолекулярной науки и промышленности, Инженерная школа,  
Университет Кейз Вестерн Резерв  
Department of Macromolecular Science and Engineering, Case Western Reserve University,  
Cleveland, OH 44106

**Дж.Р. Дорган (J.R. Dorgan)**

Департамент химического инжиниринга, Горная школа Колорадо  
Chemical Engineering Department, Colorado School of Mines, Golden, CO 80401

**Т. Ину (T. Inoue)**

Департамент органических и полимерных материалов, Токийский институт технологии  
Department of Organic and Polymeric Materials, Tokyo Institute of Technology, Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan

**Д.С. Калика (D.S. Kalika)**

Департамент химической промышленности, Университет Кентукки  
Department of Chemical and Materials Engineering, University of Kentucky, Lexington, KY 40506

**М.М. Колман (M.M. Coleman)**

Департамент материаловедения и техники, Государственный университет Пенсильвании  
Department of Materials Science and Engineering, The Pennsylvania State University, University Park, PA 16802

**К.А. Круз-Рамос (C.A. Cruz-Ramos)**

Отдел исследования технологических полимерных добавок, Исследовательские лаборатории компании *Rohm and Haas*  
Plastics Additives Research Department, Rohm and Haas Company Research Laboratories, Bristol, PA 19007

**Т. Кью (T. Kyu)**

Институт полимерной промышленности, Университет Акрона  
Institute of Polymer Engineering, University of Akron, Akron, OH 44325

**К.Дж.Т. Лэндри (C.J.T. Landry)**

Лаборатория исследования изображений компании *Eastman Kodak*  
Imaging Research Laboratories, Eastman Kodak Company, Rochester, NY 14650

**Д.Дж. Лоос (D.J. Lohse)**

Корпоративные исследовательские лаборатории компании *Exxon Research & Engineering*  
Corporate Research Labs, Exxon Research & Engineering Co., Annandale, NJ 08801

**Б. Маджумдар (B. Majumdar)**

Компания *GE Plastics*  
GE Plastics, Selkirk, NY 12158

**Дж.Д. Мерфилд (G.D. Merfeld)**

Центр исследования и развития компании *General Electric*  
General Electric Co., Research and Development Center, Schenectady, NY 12301

**Ж.П. Паско (J.P. Pascault)**

Лаборатория высокомолекулярных материалов, Лионский университет прикладных наук  
Institut National des Sciences Appliquees, Laboratoire des Materiaux Macromoleculaires, 69621 Villeurbanne Cedex, France

**Д.Р. Пол (D.R. Paul)**

Департамент Кемикал Инжиниринг, Техасский институт материалов, Университет штата Техас

Department of Chemical Engineering and Texas Materials Institute, The University of Texas at Austin, Austin, TX 78712

**П.К. Пэйнтер (P.C. Painter)**

Департамент материаловедения и техники, Государственный университет Пенсильвании

Department of Materials Science and Engineering, The Pennsylvania State University, University Park, PA 16802

**Дж.П. Рунт (J.P. Runt)**

Департамент материаловедения и техники, Государственный университет Пенсильвании

Department of Materials Science and Engineering, The Pennsylvania State University, University Park, PA 16802

**И.С. Санчес (I.C. Sanchez)**

Департамент Кемикал Инжиниринг, Техасский институт материалов, Университет штата Техас

Department of Chemical Engineering, The University of Texas at Austin, Austin, TX 78712

**М. Саркисова (M. Sarkissova)**

Лаборатория молекулярной структурной химии, Департамент химии, Левенский католический университет

Department of Chemistry, Laboratory of Macromolecular Structural Chemistry, Catholic University of Leuven, B-3001 Heverlee, Belgium

**М.Т. Стоун (M.T. Stone)**

Департамент Кемикал Инжиниринг, Техасский институт материалов, Университет штата Техас

Department of Chemical Engineering, The University of Texas at Austin, Austin, TX 78712

**С. Томас (S. Thomas)**

Лаборатория молекулярной структурной химии, Департамент химии, Левенский католический университет

Department of Chemistry, Laboratory of Macromolecular Structural Chemistry, Catholic University of Leuven, B-3001 Heverlee, Belgium

**Р.Дж.Дж. Уильямс (R.J.J. Williams)**

Институт материаловедения и технологий, Университет Мар-дель-Плата и Национальный совет по исследованиям Аргентины

Institute of Materials Science and Technology (INTEMA), University of Mar del Plata and National Research Council (CONICE), 7600 Mar del Plata, Argentina

**В.Х. Уоткинс (V.H. Watkins)**

Центр исследования и развития компании *General Electric*

General Electric Company, Research and Development Center, Schenectady, NY 12301

**Б.Д. Фави (B.D. Favis)**

Департамент химической промышленности и центр прикладных исследований полимеров, Монреальская политехническая школа

Department of Chemical Engineering, University of Montreal, Ecole Polytechnique, Montreal, Quebec H3C 3A7, Canada

**С.И. Хоббс (S.Y. Hobbs)**

Центр исследования и развития компании *General Electric*

General Electric Company, Research and Development Center, Schenectady, NY 12301

**С.Д. Хадсон (S.D. Hudson)**

Департамент макромолекулярной науки и промышленности, Инженерная школа, Университет Кейз Вестерн Резерв

Department of Macromolecular Science and Engineering, Case Western Reserve University, Cleveland, OH 44106

# Предисловие

Область применения полимерных смесей (или сплавов) испытала за два последних десятилетия огромный рост в объеме и сложности своей научной базы, а также технологического и коммерческого развития. Стало ясно, что необходимо подвести итоги этого прогресса, как в образовательных целях, так и для ориентации профессионалов, работающих в этой области в XXI веке. Этот двухтомник представляет собой трактат, составленный многими авторами, и его можно рассматривать как новую версию аналогичного труда под редакцией Пола и Ньюмена, вышедшего в 1978 г. (см. список литературы к главе 1). Эта книга задумана как взаимосвязанное целое, а не как собрание отдельных статей; поэтому значительные усилия были направлены на координацию содержания и стиля изложения. Редакторы стремились к тому, чтобы каждая глава была чем-то большим, чем энциклопедическая статья с обзором литературных данных, или обзором самых последних достижений. Авторам предлагалось: а) дать в каждой главе достаточные базовые сведения, необходимые для работы начинающим в этой области; б) критически просеять литературные данные, и представить лишь наиболее важные проблемы (не каждая литературная ссылка достойна упоминания); в) писать ясно, но кратко, используя тщательно подобранные иллюстрации, с тем, чтобы выделить существенные (концептуальные) моменты и привлечь к ним внимание читателя.

Назначение этого двухтомника — стать авторитетным источником, к которому профессионалы следующих десятилетий будут обращаться как для ознакомления с этой важнейшей областью, так и для выработки направлений дальнейших исследований и развития производства. Оба тома примерно равны по объему. Том 1 назван *Систематика*, и он в значительной степени посвящен вопросам физики, химии и переработки материалов, связанным с получением полимерных смесей, а также исследованием и контролем их строения. Том 2 называется *Функциональные свойства*, и он, в первую очередь, касается поведения смесей в практических ситуациях. Естественно, большой акцент делается на механических свойствах, но несколько глав посвящено и другим характеристикам. Рискую выразиться слишком упрощенно, можно все же сказать, что том 1 посвящен *структуре*, а том 2 — *свойствам*. Таким образом, двухтомник представляет широкий обзор взаимосвязи *структура–свойства*, сделанный специалистами из различных мировых научных центров.

Редакторы были и являются друзьями и коллегами в течение многих лет. Их профессиональные интересы несколько различны в силу особенностей научного пути, но имеют много точек пересечения. Это единство различий и сходства было полезным в ходе планирования (начавшегося в 1994 г.) и создания этой книги. Нам был нужен общий подход для выработки цели, содержания и подбора авторов. Различие в областях знаний привело к тому, что Дон Пол нес первичную ответственность за том 1, а Клайв Бакнелл — за том 2.

Мы признательны многим коллегам и друзьям, которые поддерживали нас и давали советы по многим вопросам.

Д.Р. Пол  
К.Б. Бакнелл

## Предисловие к русскому изданию

Восемь лет назад этот двухтомник был впервые опубликован на английском языке; в течение всего этого времени он хорошо принимался научным сообществом. Целью его создания было представление обобщенного обзора последних достижений в обширной области полимерных смесей, и поэтому он представляет ценное пособие для всех ученых и инженеров, имеющих интерес к этому важному классу материалов. При этом редакторы хорошо сознают его ценность для профессионалов в виде издания на родном языке, включая тех, которые знакомы с оригиналом на английском языке. По этой причине мы рады, что был осуществлен перевод на русский язык, и издание станет доступно более широкому кругу читателей.

Поскольку Россия является растущим рынком полимерных материалов, мы убеждены, что этот перевод является своевременным и необходимым. По мере того как Россия наращивает производство и потребление полимерных материалов, ее ученые и инженеры будут иметь возрастающую потребность в развитии новых способов и методик смешения (или приготовления сплавов, как сказал бы металлург) в целях адаптации этих материалов для конкретных применений. Мы предполагали, что этот двухтомник будет служить источником информации или руководством, к которому профессионалы будут обращаться при разработке изделий из смесей, или когда они будут проводить исследования в этой области. Разумеется, мы надеемся, что этот материал, подготовленный специалистами со всего света, докажет свою полезность профессионалам в России в их стремлении к развитию и поиску новых рынков в своей стране и по всему миру.

Мы надеемся, что перевод усилит интерес к исследованиям полимерных смесей в России как в академической, так и прикладной науке, и сыграет направляющую роль для исследований, ведущих к новым уровням технологических и научных знаний. Разумеется, мы с нетерпением ожидаем, что при издании следующей книги о полимерных смесях в ней будет много авторов из российских лабораторий. Мы приглашаем наших российских коллег в их стремлении к совершенству применять на практике содержание этих томов и тем самым расширять наши базовые познания.

Д.Р. Пол  
К.Б. Бакнелл  
8 апреля 2009 г.

## Предисловие редактора русского перевода

Полимеры подарили миру множество открытий, явлений оригинальных и необычных. Самое неординарное в полимерах состоит в том, что в них отдельная макромолекула обладает механическими свойствами. Статистическая теория высокоэластичности — это самое необычное, что есть в полимерах. Складчатые кристаллы, упрочнение при вытяжке («где тонко, там не рвется»), совершенно необычное, только полимерам присущее сочетание прочности и эластичности при малой плотности, возможность создания практически бесконечных вариантов химического строения макромолекул и многое другое. Необычные явления и закономерности стали известны и при создании смесей полимеров, изучении их несовместимости, исследовании закономерностей возникновения в смеси весьма неожиданной и необычной фазовой морфологии как следствия сочетания термодинамических закономерностей взаиморастворения полимеров и огромной их вязкости. Именно огромная вязкость и замедленность релаксационных процессов приводит к фиксации сложных и разнообразных структур, а это, в свою очередь, определяет разнообразие смесевых материалов и их все возрастающее промышленное применение.

Первое издание двухтомника в 1978 г. и его перевод на русский язык в 1980 г. (Полимерные смеси. Под ред. Д. Пола и С. Ньюмена. — М.: Мир) явилось важной вехой в развитии прикладной и фундаментальной науки о смесях полимеров. Вместе с вышедшей тогда же монографией В.Н. Кулезнева «Смеси полимеров» («Химия», 1980 г.), оба издания подвели итог периоду научной «реабилитации» смесей несовместимых полимеров. Крупные достижения в деле создания новых смесевых материалов и все возрастающий их промышленный выпуск привели к весьма нетривиальному в то время выводу о том, что преимущества в свойствах смесей полимеров возникают не вопреки их несовместимости и гетерофазной структуре, а именно благодаря несовместимости и следовательно гетерофазности. Первое издание двухтомника Д. Пола и С. Ньюмена содержало поэтому статьи с «крупномасштабным» анализом таких общих проблем, как совместимость



в системах полимер–полимер, статистическая термодинамика смесей, общий анализ фазовых диаграмм, фазовых и релаксационных переходов, межфазные границы, реология смесей и др. Обобщение прикладных аспектов выглядело менее широким. Наряду с общим рассмотрением проблемы стойкости к удару каучуконаполненных пластмасс, рассматривались и гораздо более узкие проблемы как применение смесей полимеров в шинах, смеси, содержащие поли-эпсилон-капролактон и др.

Содержание нынешнего издания указывает на то, что за прошедшие 20 лет появилось достаточно много обобщающих работ в теории смесей. Поэтому первый том «Систематика» (*Formulation*) открывается лишь двумя обобщающими статьями И. Санчеса–М. Стоуна и Г. Мерфилда–Д. Пола. Остальные статьи имеют более узкую направленность, посвящены выяснению более тонких особенностей межмолекулярного взаимодействия в смесях. Это является важнейшей отличительной чертой «Систематики», как и важнейшей особенностью 20-летнего периода между изданиями: применение новейших методов исследования термодинамики, структурообразования и межфазных взаимодействий в смесях. Применение малоуглового нейтронного рассеяния, изощренной техники электронномикроскопического исследования, высокочувствительной калориметрии и других методов позволило увидеть и количественно охарактеризовать тончайшие детали межмолекулярных взаимодействий в смесях полимеров. Эффективность методов усиливается многократно успехами целенаправленного синтеза компонентов полимер–полимерных систем, что позволило в частности создавать модельные низкомолекулярные системы, помогающие понять, по аналогии, закономерности свойств общедоступных или даже многотоннажных смесей, которые сами по себе не поддаются тонкому анализу.

Особенно значительны успехи синтеза новых совмещающих добавок — компатибилизаторов, которые сегодня превратили полимерные смеси в сплавы и вывели их на новый уровень комплекса свойств.

Второй том, созданный под руководством С. Бакнелла — признанного авторитета в области ударопрочных полимеров — на половину объема как раз посвящен проблеме пластичности хрупких пластмасс. В период подготовки второго издания во всем мире почти половина патентов по смесям полимеров была посвящена повышению стойкости термо- и реактопластов к действию ударных нагрузок. Отдельно рассмотрены оптические, барьерные свойства смесей полимеров, закономерности распределения наполнителей в фазах гетерофазной смеси и их влияние на свойства.

Смеси эластомеров стоят особняком. Эти материалы применяются только в виде пространственных полимеров, то есть после вулканизации, при одновременном введении наполнителей и пластификаторов. Количество ингредиентов, например в шинной резине, может достигать двадцати и более. Действие ингредиентов сильно маскирует эффекты, обусловленные непосредственно взаимодействием каучуков. Статья по смесям эластомеров характерна именно хорошим анализом влияния на их свойства исходных факторов — взаимодействия каучуков и роли сшивки внутри- и межфазной.

Определенным минусом является то, что некоторые статьи написаны просто как обзоры на выбранную, пусть важную, но узкую тему. Иногда приведенный в них материал оказывается доступным лишь узкому специалисту.

В целом же редакторами в предисловии к двухтомнику справедливо отмечено, что собранный материал должен явиться авторитетным источником информации для специалистов в предстоящие несколько десятилетий.

В. Кулезнев  
*Москва, 2009 г.*

# 1. Введение

Д.Р. Пол, К.Б. Бакнелл

## I. Перспективы

Существует множество подходов к тому, как построить книгу по полимерным смесям или сплавам. Например, можно посвятить главу каждой из важнейших смесей (например, поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксид/полистирол, поликарбонат/АБС) и т. д.), и обсудить все фундаментальные вопросы их синтеза, характеристике структуры, свойств и конечного использования. Однако в таком подходе присутствует большой риск дублирования содержания или выпадения важных концепций, и, в некоторых случаях, содержание глав может быстро устаревать. Поход, основанный на концепциях и принципах, дает более глубокий и надежный результат, и именно такой подход принят в этой книге.

Парадигма, которая легла в основу общей организации и определения содержания глав каждого из двух томов, изображена на рис. 1.1. Эта схема показывает направления, которые, как правило, связаны с разработкой многофазной смеси, и, в особенности, те направления, для которых механические свойства продукта имеют критическое значение. Левая сторона отражает композицию смесей, а правая касается их функциональных свойств. Обычно разработка такого продукта представляет собой итеративный процесс, в ходе которого выбираются компоненты и переработка, оцениваются функциональные свойства, и цикл повторяется вновь, пока функциональные свойства не будут отвечать потребностям. Чтобы понять взаимосвязь между рабочими свойствами и структурой, исследователь обычно определяет структуру смеси (ее морфологию) и, возможно, оценивает взаимодействие между фазами. Эти характеристики находятся под воздействием условий переработки, термодинамических взаимодействий между компонентами и различных химических реакций (обмена, прививки и т. д.), которые могут иметь место спонтанно или согласно намерению исследователя. Очевидно, что собственные свойства выбранных компонентов (реологические, химические, механические и др.) будут оказывать большое влияние на свойства созданных смесей или сплавов. Механическое поведение продукта (жесткость, вязкость и т. д.) может

быть связано со строением смеси и со свойствами компонентов посредством теории композитов или методами механики разрушения. Также должна быть рассмотрена система других характеристик.

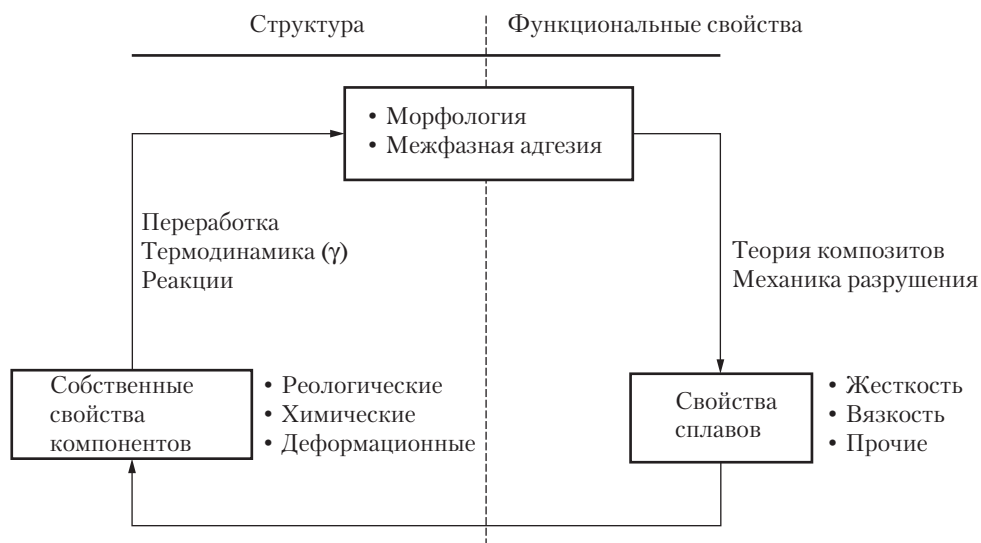


Рис. 1.1. Схематическое изображение цикла композиции и оценки функциональных свойств, встречающихся при разработке полимерных смесей или сплавов

В следующих двух разделах представлен краткий обзор содержания этого двухтомника, и разъясняется организация глав по разделам. Том 1 посвящен, в первую очередь, *систематике (структуре)* смесей, тогда как том 2 раскрывает, преимущественно, их *работоспособность*. Однако эти два предмета в значительной степени пересекаются в обоих томах, поскольку ясная разделительная линия между ними отсутствует, как уже говорилось выше.

## II. Систематика

Главы тома 1 сгруппированы по следующим разделам:

### А. Термодинамика

Термодинамика определяет равновесные состояния, которые могут быть достигнуты для любого наперед заданного набора условий, при которых два полимера *A* и *B* смешиваются вместе, то есть определяется фазовая диаграмма и природа поверхности раздела, если образуются отдельные фазы. Ввиду фундаментальной важности термодинамики при составлении полимерных смесей, и важности специальных вопросов,

которые возникают ввиду высокого молекулярного веса (молекулярной массы) полимерных компонентов, этой теме посвящены семь глав.

Глава 2 содержит очень тщательный и подробный обзор достижений в области статистической термодинамики и моделирования полимерных растворов и смесей, которые были достигнуты в последние годы. Важным компонентом этой главы является анализ того, почему теория Флори–Хаггинса служила столь долгое время основой для описания полимерных растворов и смесей, хотя позже появились гораздо более изощренные теории. Применение теории Флори–Хаггинса более 50 лет назад, наравне с некоторыми экспериментальными фактами, привело первых исследователей к заключению, что правилом для полимерных смесей является несмешиваемость, тогда как смешиваемость — это исключение. Это ключевое правило имеет силу и сегодня. Однако за последние два десятилетия было найдено очень много взаиморастворимых полимерных пар, что явилось результатом лучшего понимания взаимодействий в системе полимер–полимер. Фактически, число взаиморастворимых пар столь велико, что здесь бессмысленно делать попытку составить их каталог. Вместо этого в двух последующих главах будут описаны принципы, позволяющие обнаружить такое большое количество взаиморастворимых пар.

Глава 3 описывает применение метода среднего поля для анализа взаимодействий типа полимер–полимер, основываясь на простых представлениях модели бинарных взаимодействий, которая широко (и с большим успехом) использовалась с начала 1980-х годов для анализа и предсказания фазового поведения смесей на основе сополимеров. В этой главе особое место занимает оценка энергий взаимодействий в парах главных мономеров (в которых взаимодействия не очень специфичны), производимая с целью предсказания фазового поведения и природы взаимодействий в полимерных парах, образующих отдельные фазы. В главе 4 описано развитие различных подходов, которые оказались полезными для понимания и количественной оценки фазового поведения смесей, в которых имеют место высоко специфичные взаимодействия, в частности, водородная связь. Этот подход предполагает широкое применение инфракрасной спектроскопии для количественного анализа и предсказания. Информация о взаимодействиях полимер–полимер, полученная на основе подходов, описанных в главах 3 и 4, привела к обнаружению большого количества новых взаиморастворимых смесей в последнее десятилетие и ранее.

Ввиду высокой вязкости, невозможно непосредственно измерить термодинамическую энергию, связанную со смешением двух полимеров, хотя эта энергия является важным фактором, влияющим на фазовое поведение смесей. В главе 5 описано применение низкомолекулярных жидких аналогов полимерных структур для получения соответствующей информации непосредственно из калориметрии. Этот подход доказал свою полезность во многих случаях, однако, как демонстрируется в этой главе, следует предпринимать значительные усилия для получения достоверных результатов.

В предыдущих главах речь шла только о фазовом поведении систем жидкость–жидкость. Глава 6 вводит читателя в проблему образования кристаллической твердой фазы, включая условия формирования (или плавления) этой фазы, рассма-

тривает проблему морфологии и распределения некристаллического полимера в аморфно-кристаллической смеси. Кроме термодинамических проблем, существуют проблемы кинетики. В главе 7 рассмотрены смеси полимеров с жесткими цепями, то есть полимеры, проявляющие жидкокристаллический порядок. Здесь также рассматриваются вопросы, не затрагиваемые в предыдущих главах, где все полимерные компоненты рассматривались как статистические клубки. В этой главе речь также идет о термодинамических трудностях формирования так называемых молекулярных композитов, которые интенсивно обсуждались в литературе в связи с перспективой получения жестких и прочных продуктов, аналогичных композитам на волокнистой основе, путем армирования на молекулярном уровне (большое различие свойств композитов).

Наконец, в главе 8 рассматривается специальный случай смесей различных полиолефинов. Кроме смесей полиолефинов друг с другом, предметом, вызывающим большой интерес, является тот факт, что многие продукты выходят из реактора с определенным молекулярно-весовым распределением, и, чтобы понять их строение и свойства они должны рассматриваться как смеси. Смеси полиолефинов, на первый взгляд, выглядят простыми, поскольку их компоненты подобны по строению и свойствам, и они не обладают сильным межмолекулярным взаимодействием. Однако именно по этим причинам они сложны для изучения и небольшие эффекты могут играть значительную роль. В этой главе в очень краткой форме описаны многочисленные исследования таких систем с помощью, главным образом, малоуглового нейтронного рассеяния. (См. описание этого метода в главе 12).

## Б. Характеристика

Большое значение имеет характеристика структуры вновь полученных смесей с помощью основных экспериментальных методов. В этом разделе представлены некоторые методы, которые показали себя наиболее полезными для этой цели.

Большинство смесей состоит из двух и более фаз, о чем говорится в «термодинамическом» разделе этой книги. Одним из прямых методов исследования морфологии (то есть того, как фазы пространственно расположены) является микроскопия. В главе 9 дается подробный обзор, снабженный многочисленными примерами, имеющих экспериментальных методов с оценкой преимуществ и недостатков каждого из них. Разумеется, электронная микроскопия является наиболее широко распространенным методом исследования морфологии. Необходимость получения фаз очень малых размеров (во многих случаях, субмикронного уровня) для достижения хороших свойств смесей сделало просвечивающую электронную микроскопию методом номер один. Детальный анализ изображений теперь стал рутинной процедурой в связи с развитием компьютерных технологий и техники окрашивания для получения хорошего контраста.

Как показано в главе 10, макроскопические методы измерений вязкоупругости (механические и диэлектрические) представляют другой дополнительный, мощный резерв исследования строения смесей; кроме того, эти свойства являются важными функциональными параметрами. Исследование перехода в стеклообразное состоя-

ние смесей с помощью этих методов, а также методом дифференциальной сканирующей калориметрии стало стандартным способом оценки однородности смесей с разделенными фазами. Сведения, представленные в главах 6 и 10, можно назвать блестящим обзором современного состояния структурных проблем полукристаллических смесей, полученных из компонентов, взаиморастворимых в расплаве.

Методы, основанные на рассеянии света (глава 11) и нейтронов (глава 12), представляют два других эффективных инструмента для изучения структуры. Эти чувствительные методы позволяют различить одно- и двухфазное поведение, и наблюдать кинетический процесс конверсии этих двух состояний. Нейтронное рассеяние дает возможность оценки энергии взаимодействия в системах, для которых классические методы, такие как описанные в главе 3, работают плохо, например, в случае полиолефиновых смесей, описанных в главе 8. Отражение нейтронов и эллипсометрия полезны для исследования границ раздела в системах полимер-полимер.

## **В. Формирование структуры**

После того, как в предыдущих разделах были описаны термодинамические основы и экспериментальные методы оценки структуры, стало возможным логически исследовать различные стороны формирования структуры в полимерных смесях, имеющих перспективу для практического применения. Мы начнем с процессов, в которых важную роль играют химические реакции. В главе 13 рассматривается эволюция структуры в ходе реакций отверждения после смешения термопласта с жидкими исходными субстанциями реактопласта. В типичном случае, система движется от однородной смеси к сплаву с разделенными фазами по мере того, как рост молекулярной массы компонента-реактопласта изменяет равновесное термодинамическое состояние; разумеется, баланс между химическими и физическими процессами является важным фактором, определяющим конечное строение, и, следовательно, функциональные свойства. Этот процесс стал путем к повышению ударной вязкости реактопластов; в главе 26 в томе 2 рассмотрены проблемы разрушения таких материалов.

В главе 14 исследовано химическое и физическое строение смесей поликонденсационных полимеров, в которых проходят обменные реакции при переработке. То, что кажется простой физической смесью, может посредством этих реакций превратиться в сополимеры с различной степенью порядка или беспорядка. С одной стороны, имеется возможность объяснить фазовую однородность физической смешиваемости исходных компонентов, когда, фактически, имеет место образование сополимера. С другой стороны, реакции этого типа открывают эффективный путь создания множества полезных продуктов, что и обсуждается в этой главе.

В главе 15 рассматриваются смеси блок-сополимеров в рамках основополагающего научного подхода. Прежде всего, речь идет о собственном строении блок-сополимеров, а затем авторы переходят к случаю, когда присутствуют один или два гомополимера. Это закладывает фундамент для понимания роли блок-сополимеров в межфазном взаимодействии смесей и создании концепции компактилизации, которая реализуется в терминах практического подхода в главах 16 и 17.

Глава 16 описывает, в первую очередь, физические явления, определяющие формирование фазовой морфологии в расплаве двух несмешивающихся полимеров. В главе показано, что размеры образующихся фаз отражают баланс между капельным дроблением и коалесценцией, то есть зависят от скорости деформации при смешении, межфазного натяжения и реологических свойств компонентов. Размеры доменов могут быть уменьшены введением подходящего компактиблизатора, который изменит природу границ раздела между двумя фазами. В работе рассматриваются два эффекта: уменьшение межфазного натяжения, которое облегчает дробление капель, и стерическая стабилизация, которая замедляет коалесценцию. В большинстве случаев, последнее, возможно, более существенно для уменьшения размера частиц, и это, безусловно, ключ к созданию стабильной морфологии. Глава 17 посвящена образованию компактибилизирующих привитых или блок-сополимеров посредством реакций *in situ* во время переработки в расплаве. Этот метод стал основным промышленным методом создания полезной продукции из того, что в другом случае считалось бы совершенно несовместимыми смесями. Первым требованием является создание тонкой (отвечающей нужным свойствам) и стабильной морфологии, что необходимо при интенсивной переработке). В то же время, при этом упрочняется межфазная граница (см. главу 23).

Том 1 заканчивается очень специфичной, но важной темой технологических добавок, обсуждаемых в главе 18. В типичном случае, технологическими добавками служат полимеры, которые вводятся в относительно малых количествах в поливинилхлорид. Этот процесс ускоряет образование однородного материала из порошка, что существенно для почти переперерабатываемых, но коммерчески полезных жестких винилхлоридных композиций.

### III. Функциональные свойства

Главы тома 2 сгруппированы в пять разделов. Большинство смесей, рассматриваемых в этом томе, состоят из двух и более фаз.

#### A. Механические свойства и сопротивление разрушению

Жесткость и другие упругие свойства полимеров имеют первостепенное значение для разработчиков и пользователей. Жесткие полимеры становятся более вязкими при добавлении частиц каучука, но при этом теряют в модуле; в то же время, смеси, содержащие твердые частицы, более жестки, но зачастую более склонны к хрупкому разрушению. В главе 19 обсуждается использование современных численных методов предсказания упругих свойств обоих типов двухфазных полимеров. Этот подход стал доступнее благодаря появлению мощных настольных компьютеров и современного программного обеспечения, а также вследствие значительного прогресса традиционных методов, которые используют аналитические выражения теории композитов для того, чтобы связать свойства смесей с их составом и морфологией. Разработанные в последнее время модели учитывают пространственное



распределение включений и сложное внутреннее строение включений.

Важная проблема для конструкционных пластмасс — это их сопротивление разрушению (в особенности, при ударном воздействии). Большое количество полимерных материалов не отвечают предъявляемым требованиям в этом отношении, и главной причиной для получения полимерных смесей является стремление исправить этот недостаток — как правило, путем введения каучуковой фазы в матрицу жесткого термопласта или реактопласта (отсюда термин «упрочнение каучуком»). Чтобы получить хорошую смесь, необходимо воздействовать как на состав, так и на функциональные свойства продукта. Он должен иметь адекватную морфологию, хорошую межфазную прочность и необходимые собственные свойства упрочняющих добавок. Этого можно достичь только при понимании взаимосвязи между строением и сопротивлением разрыву смеси. Эти вопросы обсуждаются в восьми последующих главах.

В главе 20 объясняются базовые принципы механики разрушения с особым акцентом на методы измерения стойкости к образованию и распространению трещин в вязком, пластичном полимере. Полученные на этом пути данные пригодны к применению непосредственно в инженерной практике. Обсуждаются примеры применения этих методов к широкому набору полимерных смесей, содержащих эластомерные и иные модификаторы ударной вязкости. В главе 21 рассмотрены более традиционные, эмпирические методы для определения ударной вязкости с помощью растягивающих, изгибающих и ударных нагрузок. Эмпирический подход менее строг, чем подход в рамках механики разрушения, но имеет ряд преимуществ в простоте измерений и в выявлении аспектов пластичности, которые могут быть неочевидны в испытаниях на образцах с надрезом. В главе 22 представлен современный взгляд на основные механизмы деформации в пластмассах, упрочненных каучуком, и показано, как частицы каучука реагируют на различные типы приложенного напряжения, как сдвиговая деформация и образование микротрещин в окружающей матрице реагируют на образование пустот в частицах, и как, в некоторых случаях, возникает деформационное упрочнение вследствие растяжения волокон каучуковой фазы. Новые количественные модели кавитации и пластичности представляют новый взгляд на соотношения между строением и свойствами упрочненных материалов.

Механическая работоспособность двухфазных материалов может ограничиваться степенью взаимодействия между фазами. Прочная граница полимер–полимер требует значительного проникновения цепей через поверхность раздела, что становится термодинамически невыгодным, поскольку энергия взаимодействия полимер–полимер этому не способствует (увеличенные положительные  $B$  или  $\chi$ , см. главу 3). Улучшение взаимодействия с помощью помещения на границу раздела блок- или привитых сополимеров описано количественно в главах 15–17. В главе 23 дается сжатое изложение недавней работы по исследованию прочности границ раздела, основанного на измерениях механики разрушения вплоть до очень низких уровней адгезии. Представлены данные по граничной прочности при использовании различных блок- и статистических сополимеров, а также данные по локализации дейтерированных блоков с различной длиной цепи.

Частицы каучука могут вводиться в матрицу пластмассы различными способами, включая смешение в расплаве, как описано в главах 16 и 17. Серьезной альтерна-

тивной, обеспечивающей лучший контроль, является приготовление частиц с заданными размером и строением в отдельном процессе, а затем внедрение их в матрицу. В главе 24 сделан обзор коммерчески-значимых технологий применения антиударных модификаторов типа ядро–оболочка, обычно состоящих из частиц, полученных эмульсионной полимеризацией, в которых жесткая оболочка привита на частицу каучука. В главе описано производство и характеристика этих модификаторов, взаимодействие матрица–частица, распределение модификатора в матрице и механические свойства смесей.

В главе 25 обсуждается упрочнение каучуком частично кристаллических полимеров, таких как полиамиды и полиэферы, многие из которых чувствительны к надрезу. В стандартных испытаниях на растяжение они проявляют значительную пластичность, но в ударных испытаниях с надрезом диапазон этой пластичности ограничен, и распространение трещин носит хрупкий характер. Правильно составленные смеси, содержащие эластомер, могут быть «переупрочнены» (например, до ударной вязкости по Изоду для образца с надрезом, равной  $800 \text{ Дж}\cdot\text{м}^{-1}$ ). Тест по Изоду выявляет переход от хрупкого к пластичному разрушению при температуре, которая зависит от концентрации, размера частиц и модуля привитой каучуковой фазы. Упрочненные смеси реагируют на ударную нагрузку кавитацией в частицах каучука и значительным нагревом в вершине трещины. В главе 26 рассмотрено упрочнение эпоксидных смол при использовании модификаторов двух типов: реакционноспособным каучуком и пластичными термопластами; кратко обсуждаются различные механизмы, ответственные за поглощение энергии в этих смесях. Для смесей обоих типов исходной точкой является раствор добавляемого полимера в жидкой смеси смолы с отвердителем, которая испытывает разделение фаз при полимеризации (см. главу 13).

Механизм упрочнения включает связывание трещин частицами модификатора, пластическую дилатацию и сдвиговую пластическую деформацию в матрице, а также фиксацию или отклонение трещин (глава 22). Следует заметить, что в смесях на основе реактопластов испытания методами механики разрушения предпочтительнее, чем измерение вязкости разрушения, тогда как в литературе по упрочненным термопластам чаще упоминаются измерения ударной вязкости по Изоду для образца с надрезом.

Мы намеренно не включили главу про некристаллические стеклообразные термопласты (такие как АБС, ударопрочный полистирол и т. д.), учитывая две причины: а) предмет обсуждения был недавно всесторонне рассмотрен одним из нас в обзоре [45]; б) большая часть ключевых вопросов обсуждается в главе 22.

Наконец, в главе 27 обсуждается влияние условий нагружения и механизма упрочнения на скорость распространения трещин в полимерах. Здесь вновь механика разрушения является основой для количественного рассмотрения сложного поведения, включая амплитуду и среднюю величину поля напряжения в вершине трещины, вариации амплитуды напряжения и эффекты непрерывного или перемежающегося сжатия. Представлены данные по усталостному разрушению беспримесных эпоксидных смол, смесей, содержащих каучука, стеклянные шарики или волокна; также обсуждаются данные по гибридным смесям с каучуком и стеклом.

## **Б. Смешение для обеспечения специальных свойств**

В этом разделе рассмотрен ряд особых функциональных свойств, которые могут быть достигнуты смешением или являются следствием смешения. Глава 28 демонстрирует самый общий подход к некоторым практическим вопросам, связанным с внешним видом смесей. Многофазные смеси рассеивают свет внутренними границами или внешними поверхностями, что во многом определяет их внешний вид. Принципы управления этими процессами сложны и могут раскрываться либо эмпирически, либо с помощью математического анализа физики прохождения света через многофазную среду. В этой главе использован последний подход. Столь детальный разбор проблемы неизвестен в литературе по смесям, поэтому глава принесет новую информацию тем, кто интересуется базовыми чертами смесей, определяющими их внешний вид. Хорошо известно, что двухфазные материалы могут быть прозрачными, если показатели преломления их компонентов близки друг другу, или фазовые включения достаточно малы. В главе дается всестороннее обсуждение влияния структуры многофазных материалов на прозрачность, а также влияния шероховатости поверхности на прозрачность и другие свойства, такие как глянец. Подробно изложены принципы, определяющие гляцевитость поверхности.

В главе 29 изучена частная проблема улучшения способности жестких полимеров работать при повышенных температурах, что определялось по результатам практических испытаний, а именно по измерению деформационной теплостойкости (ДТ). Рассмотрены факторы, влияющие на кривую зависимости модуля от температуры, с особым вниманием к способам увеличения ДТ исходных полимеров. Эти способы включают введение коротких стекловолокон и смешение с другим полимером, имеющим более высокую ДТ. Эта концепция привела к созданию коммерчески успешных продуктов.

В главе 30 обсуждается проблема улучшения барьерных свойств посредством смешения. Сделан обзор литературы по моделированию сорбции и диффузии во взаиморастворимых полимерных смесях. Однако реальный коммерческий интерес здесь связан с созданием слоев высоконепроницаемых полимеров в матрице из более проницаемых полимеров. Предельный случай концепции — высокооднородные структуры, полученные соэкструзией, хотя сегодня коммерческий интерес в большей степени направлен на создание ламелярной морфологии при более простом способе переработки расплава.

Можно представить себе множество других глав подобного типа, но в интересах краткости мы ограничились представленными главами как иллюстрацией конкретного выигрыша, который может быть достигнут путем смешения.

## **В. Смесии с усиливающим наполнителем**

Индивидуальные полимерные материалы часто не имеют достаточной жесткости и прочности, чтобы отвечать требованиям некоторых применений. Введение разнообразных усиливающих наполнителей является традиционным способом улучшения этих свойств, достаточного для того, чтобы определенные пластики

можно было использовать как конструкционные материалы. Чаще всего для этой цели применяются стекловолокна.

В главе 31 представлены общие принципы усиления (армирования) жесткими волокнами или частицами, и сделан обзор немногочисленной литературы по важному классу материалов, в которых усилитель добавляется в смеси из двух и более компонентов. Примером может служить растущая значимость термопластов, содержащих упрочняющую каучуковую фазу, которая снижает жесткость, и уменьшающие пластичность стекловолокна — для усиления жесткости и прочности. В главах 32 и 33 исследуется возможность использования в качестве усиливающей фазы полимеры, вместо того, чтобы применять неорганические наполнители с большей плотностью. Жесткоцепные полимеры, проявляющие жидкокристаллический (ЖК) порядок, как правило, имеют замечательную прочность и жесткость, по крайней мере, в одном направлении. В главе 32 описаны усилия по внедрению ЖК материалов в смеси — прежде всего, с целью их армирования. В сочетании с высокоориентированными волокнами или фибриллами, гибкоцепные полимеры могут иметь высокий модуль растяжения и прочность. В главе 33 обсуждаются новые возможности армирования пластиков созданием *in situ* ориентированных полимерных фибрилл с помощью обработки расплавленных смесей. Технология новых композитов с «микрофибриллярным» армированием заключается в смешении двух несмешиваемых кристаллизующихся полимеров с различными точками плавления. Обе фазы подвергаются ориентации в расплаве, после чего следует быстрое охлаждение; затем вытянутая смесь отжигается при температуре между двумя точками плавления, так что одна из фаз становится структурно изотропной.

## Г. Смеси эластомеров

Эластомерные материалы часто получают смешением двух и более полимеров. Число литературных ссылок по этой теме относительно невелико, если принять во внимание коммерческое значение этой области. В главе 34 рассмотрено смешение двух и более эластомеров для образования смеси, которая затем вулканизовалась по обычной технологии резины. Обсуждаются свойства многих типов смесей и специальные вопросы, связанные с составом и свойствами эластомерных смесей. В главе 35 речь идет о смесях эластомеров, вулканизация которых производится одновременно со смешением в расплаве — так называемая, динамическая вулканизация. Этот процесс ведет к образованию структуры, которая продолжает течь даже после начала сшивания; такие материалы представляют особый тип термопластичных эластомеров. Часто один из компонентов является жестким пластиком; эти материалы в зависимости от состава могут обеспечить широкий диапазон твердости.

## Д. Вторичная переработка

Логично закончить книгу тем, чем заканчивается жизнь изделий из смесей. Глава 36 посвящена проблемам материаловедения, возникающим при вторичной пере-

работке (рециклировании) смесей. Представленные результаты специальных исследований, проведенных, в основном, в интересах автомобильной и упаковочной промышленности, указывают на специфические проблемы, возникающие при утилизации смесей, и обозначают пути упрощения утилизации в конце срока службы изделий.

## IV. Заключение

Полезно закончить вступительную главу графической иллюстрацией того, о чем сделана попытка рассказать в двухтомнике. На рис. 1.2 показана шкала энергии взаимодействия полимер–полимер,  $B$ , определенной в контексте теории Флори–Хаггенса (см. в рамке вверху рисунка и, подробно, в главах термодинамического раздела). Эта шкала в значительной степени определяет строение и свойства смеси в конце процесса подбора ее состава.

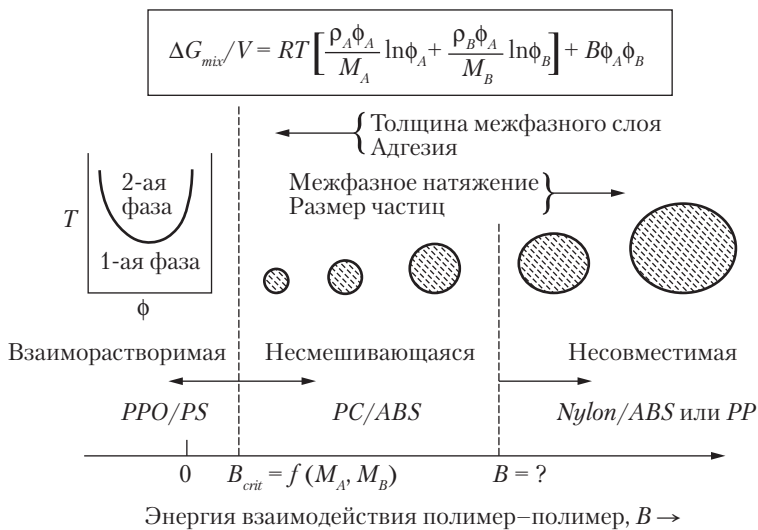


Рис. 1.2. Иллюстрация роли энергии взаимодействия полимер–полимер в строении смеси и, следовательно, ее свойствах

Если энергия взаимодействия полимер–полимер меньше критической величины,  $B_{crit}$ , обусловленной молекулярным весом компонентов, смесь будет термодинамически совместимой. В этой области детали энергии взаимодействия (абсолютная величина  $B$  плюс ее температурная и композиционная зависимость) определяют, как видно из диаграммы, специфику фазы. Коммерчески важный пример взаиморастворимой смеси, это поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксид (ПФО), (или ППЭ, если вы предпочитаете использовать в номенклатуре термин «эфир» вместо «оксид»)

с полистиролом (ПС). В этом случае энергия взаимодействия столь благоприятна, что двухфазная область не наблюдается. Для определенных реакционноспособных систем фазовая диаграмма может изменяться, так что смесь трансформируется из однородной в гетерофазную (например, термопласты, растворенные в мономере, образующих реактопласт; см. главу 13) с изменением  $B_{crit}$ , или из гетерофазной в однородную (вследствие трансреакций образования сополимеров; см. главы 14 и 15) при фиксированной температуре.

Когда энергия взаимодействия превосходит небольшую, но положительную величину  $B_{crit}$ , образуется двухфазная смесь. Если  $B$  превосходит  $B_{crit}$  незначительно, то межфазное натяжение невелико (см. главу 3), и можно создать тонкую дисперсию (см. главу 16). Далее, толщина межфазного слоя увеличивается (см. главу 3) и граница раздела становится прочной. Как правило, такие смеси обладают хорошими свойствами и их можно назвать «совместимыми»; в старой литературе по смесям последний термин часто используется в смысле взаиморастворимые, но сейчас прежняя терминология не применяется. Смеси поликарбоната (ПК) со смолами АБС являют собой важный пример таких совместимых смесей. По мере роста энергии взаимодействия межфазное натяжение увеличивается, и размер доменов, как правило, возрастает; таким образом, межфазная граница ослабевает. В некоторой точке смеси уже должны считаться «несовместимыми» — то есть свойства ухудшаются, морфология становится «грубой», а межфазная граница — слабой. До этой точки должен быть осуществлен какой-либо способ компабилизации для получения более тонкой и стабильной морфологии (см. главы 15–17) и более прочных межфазных слоев (глава 23) — это требования для достижения хороших функциональных свойств. Примером системы, которая требует компабилизации служат смеси нейлона-6 (ПА-6) с АБС.

## V. Литература

Ниже представлен список литературы, включающий книги и обзорные работы по смесям, которые могут быть полезны читателю для дальнейшего ознакомления с предметом:

1. H. Keskkula (ed.), «Polymer Modification of Rubbers and Plastics», *Appl. Polym. Symp.*, 7, 1968.
2. P.F. Bruins (ed.), «Polyblends and Composites», *Appl. Polym. Symp.*, 15, 1970.
3. N.A.J. Platzer (ed.), «Multicomponent Polymer Systems», *Adv. Chem. Ser.*, 99, 1971.
4. G.E. Molau (ed.), *Colloidal and Morphological Behavior of Block and Graft Copolymers*, Plenum Press, New York, 1971.
5. L.H. Sperling (ed.), *Recent Advances in Polymer Blends, Grafts, and Blocks*, Plenum Press, New York, 1974.
6. N.A.J. Platzer (ed.), «Copolymers, Polyblends, and Composites», *Adv. Chem. Ser.*, 142, 1975.
7. D. Klemperer and K.C. Frisch (eds.), *Polymer Alloys: Blends, Blocks, Grafts, and Interpenetrating Networks*, Plenum Press, New York, 1977.

8. J.A. Manson and L.H. Sperling, *Polymer Blends and Composites*, Plenum Press, New York, 1976.
9. C.B. Bucknall, *Toughened Plastics*, Applied Science Publishers, London, 1977.
10. D.R. Paul and S. Newman (eds.), *Polymer Blends, Vols. I and II*, Academic, New York, 1978.
11. S.L. Cooper and G.M. Estes (eds.), «Multiphase Polymers», *Adv. Chem. Ser.*, 176, 1979.
12. D. Klempner and K.C. Frisch (eds.), *Polymer Alloys II*, Plenum Press, New York, 1980.
13. O. Olabisi, L.M. Robeson, and M.T. Shaw, *Polymer-Polymer Miscibility*, Academic Press, New York, 1979.
14. D.R. Paul and J.W. Barlow, «Polymer Blends (or Alloys)», *J. Macromol. Sci.-Rev. Macromol. Chem.*, C18, 109, 1980.
15. K. Sole (ed.), *Polymer Compatibility and Incompatibility: Principles and Practice*, Vol. 2, in MMI Press Symposium Series, Midland, MI, 1982.
16. E. Martuscelli, R. Palumbo, and M. Kryszewski, *Polymer Blends: Processing, Morphology, and Properties*, Plenum Press, New York, 1979.
17. J.W. Barlow and D.R. Paul, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 11, 299, 1981.
18. I.C. Sanchez, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 13, 387, 1983.
19. B.J. Schmitt, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 18, 273, 1979.
20. C.D. Han, *Multiphase Flow in Polymer Processing*, Academic Press, New York, 1981.
21. O. Olabisi, «Polyblends», in *Kirk-Othmer: Encyclopedia of Chemical Technology*, 3rd Ed., Vol. 18, p. 443, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1982.
22. Preprints for Soc. Plast. Eng. NATEC, *Polymer Alloys, Blends, and Composites*, Bal Harbor, FL, Oct. 25–27, 1982.
23. S. Wu, *Polymer Interface and Adhesion*, Marcel Dekker, New York, 1982.
24. C.D. Han (ed.), «Polymer Blends and Composites in Multiphase Systems», *Adv. Chem. Ser.*, 206, 1984.
25. The following issues of *Polym. Eng. Sci.* are devoted entirely to polymer blends: 22, Numbers 1, 11, and 17, 1982; 23, Numbers 11 and 12, 1983; 24, Numbers 2, 8, and 17, 1984; 26, Number 1, 1985; 27, Numbers 5, 6, 9, 20, and 21, 1987; 28, Numbers 17 and 21, 1988; 29, Number 9, 1989; 30, Numbers 1, 9, and 17, 1990; 31, Numbers 13 and 21, 1991; 32, Numbers 1, 13, 22, and 24, 1992.
26. D.J. Walsh, J.S. Higgins, and A. Maconnachie (eds.), *Polymer Blends and Mixtures*, NATO ASI Series, Series E, Applied Sciences, No. 89, Martinus Nijhoff Publishers, Dordrecht, 1985.
27. D.R. Paul and L.H. Sperling (eds.), «Multicomponent Polymer Materials», *Adv. Chem. Ser.*, 211, 1986.
28. D.R. Paul, J.W. Barlow, and H. Keskkula, «Polymer Blends», in *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, Vol. 12, pp. 399-461, Wiley-Interscience, New York, 1988.
29. T. Alfrey and W.J. Schrenk, «Multicomponent Polymers», in *Advanced Technology*, P.H. Abelson and M. Dorfman (eds.), A Special SCIENCE Compendium, AAAS, Washington, DC, 1980.
30. L.A. Utracki and R.A. Weiss (eds.), *Multiphase Polymers: Blends and Ionomers*, ACS Symposium Series, 395, Washington, DC, 1989.
31. L.A. Utracki, *Polymer Alloys and Blends*, Hanser, New York, 1989.



32. B.M. Culbertson (ed.), *Multiphase Macromolecular Systems*, Vol. 6, in *Contemporary Polymer Science*, Plenum Press, New York, 1989.
33. M.M. Coleman, J.F. Graf, and P.C. Painter, *Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends*, Technomic, Lancaster, PA, 1991.
34. S. Krause, «Chemtracts», *Macromol. Chem.*, 2, 367, 1991.
35. M. Xanthos (ed.), *Reactive Extrusion*, Hanser, Munich, 1992.
36. I.S. Miles and S. Rostami (eds.), *Multicomponent Polymer Systems*, Longman, Essex 1993.
37. A.A. Collyer (ed.), *Rubber Toughened Engineering Plastics*, Chapman and Hall, London, 1994.
38. J. Karger-Kocsis (ed.), *Polypropylene: Structure, Blends, and Composites*, Vol. 2, in *Copolymers and Blends*, Chapman and Hall, London, 1995.
39. K. Sondergaard and J. Lyngaae-Jorgensen (eds.), *Rheo-Physics of Multiphase Polymer Systems*, Technomic Publishing Co., Lancaster, PA, 1995.
40. S. Datta and D.J. Lohse, *Polymeric Compatibilizers: Uses and Benefits in Polymer Blends*, Hanser, Munich, 1996.
41. H. Keskkula, D.R. Paul, and J.W. Barlow, «Polymer Blends», in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th Ed., Vol. 19, pp. 837-881, John Wiley & Sons, New York, 1996.
42. L. Ye and Y.W. Mai (eds.), *Polymer Blends and Polymer Composites*, Trans. Tech. Publications, Uetikon-Zuerich, Switzerland, 1997.
43. A.E. Nesterov and Y.S. Lipatov, *Thermodynamics of Polymer Blends*, Technomic Publishing Co., Lancaster, PA, 1997.
44. D.J. Lohse, T.P. Russell, and L.H. Sperling (eds.), *Interfacial Aspects of Multicomponent Materials*, Plenum Press, New York, 1997.
45. C.B. Bucknall, «Rubber Toughening» in *The Physics of Glassy Polymers*, 2nd Ed., R.N. Haward and R.J. Young (eds.), Chapman and Hall, London, 1997.
46. T. Araki, Q. Tran-Cong, and M. Shibayama (eds.), *Structure and Properties of Multiphase Polymeric Materials*, Marcel Dekker, New York, 1998.
47. L.A. Utracki, *Commercial Polymer Blends*, Chapman and Hall, London, 1998.



## 2. Статистическая термодинамика полимерных растворов и смесей

Исаак С. Санчес и Мэттью Т. Стоун

### I. Введение

В течение более 50 лет фундаментом термодинамики растворов полимеров служила модель Флори–Хаггинса (ФХ). За это время было достигнуто многое. Главным достижением было развитие моделей, связанных с уравнением состояния. Пригожин и др. [1–3] в 1950-х гг., по-видимому, были первыми, кто подчеркнул важность влияния уравнения состояния на термодинамику растворов; исходной посылкой были представления о соответственных состояниях. Позднее Паттерсон и др. [4–9] использовали и расширили эти представления о соответственных состояниях применительно к полимерным растворам. Хотя теоретические уравнения состояния полимерных жидкостей начали появляться в 1950-х гг. [2], современного уравнения не существовало до середины 1960-х гг., когда Флори с сотр. [10–13] начали применять модели теоретических уравнений состояния к полимерным растворам. Сейчас имеется несколько теоретических уравнений состояния для полимеров [10, 14–25], причем некоторые из них были применены к полимерным растворам и смесям.

Существенным недостатком модели ФХ является невозможность найти универсальное свойство полимерных растворов, определяющее разделение фаз при нагревании [6, 7, 33]. Этот пробел теперь хорошо понят в связи с развитием моделей уравнения состояния. Означает ли это, что последние достижения сместили модель ФХ с ее пьедестала в термодинамике полимерных растворов? Похоже, что ответом будет — нет. Модель ФХ не только упрочила свое положение, но можно думать, что она будет превалирующей в обозримом будущем. Эти амбициозные заявления нуждаются в развитии и определенном разъяснении. Мы надеемся представить их здесь.

Полимерная смесь — это особый случай полимерного раствора. Все результаты, полученные для полимерного раствора, включая многокомпонентные растворы, применимы к полимерным смесям. Модели включают характеристики размера и длины молекулы. Полимер отличается от малой молекулы некоторым размерным параметром, например, степенью полимеризации.

Первой задачей этой главы является унификация термодинамики полимерного раствора посредством установления связи между различными моделями. Вторая задача состоит в том, чтобы показать, почему модель ФХ оказалась столь успешной. Разумеется, она имеет ограничения и недостатки, о которых мы скажем ниже, но одновременно она имеет степень обобщения и устойчивости, намного превышающие стандарты научного сообщества. Она оказалась даже более общей, чем предполагали сами авторы. Проверяя и изучая слабости модели ФХ, мы увидим ее силу.

Мы начнем раздел II описанием первичного недостатка модели ФХ: ее неспособности описывать фазовое поведение при повышенных температурах. В разделе II дан обобщенный формализм термодинамики полимерных растворов. На основе определения статистической механики для химического потенциала покажем, почему энтропия смешения ФХ не сводится к описанию жидких смесей или цепных молекул как решеток, а имеет гораздо более общий характер. Затем будет показано, что форма химического потенциала ФХ является самой общей для всех молекулярных типов. В разделе IV мы придем к решеточной жидкостной модели растворов и покажем, что модель ФХ — ее частный случай. В разделе V мы вернемся к свободной энергии ФХ и исследуем ее общность. В разделе VI будут кратко рассмотрены модели *SAFT*, *PRISM* и *LCT*.

## II. Термодинамика сжимаемых растворов

### А. Фазовая стабильность

Конечная сжимаемость раствора существенно влияет на его фазовую стабильность и химический потенциал. Чтобы проиллюстрировать это утверждение, рассмотрим бинарную жидкую смесь при заданных температуре  $T$ , давлении  $P$  и составе  $x$ ;  $x$  — это концентрационная переменная, такая как мольная доля, доля массовая и т. п., то есть она определена на интервале  $[0, 1]$ . Пусть  $g$  будет интенсивной свободной энергией Гиббса в расчете на моль, на единицу массы и т. д. Наша бинарная смесь стабильна (или, по крайней мере, метастабильна) по отношению к флуктуациям концентрации, если

$$g_{xx} \equiv \left. \frac{\partial^2 g}{\partial x^2} \right|_{T,P} > 0. \quad (2.1)$$

То есть если свободная энергия Гиббса имеет положительную кривизну, то ее флуктуации от средней концентрации  $x$  будут увеличивать свободную энергию раствора при постоянных  $T$  и  $P$ .

Теперь  $g_{xx}$  можно разделить на сжимаемую и несжимаемые части [34, 35]:

$$g_{xx} = a_{xx} - \nu \kappa a_{xx}^2 \equiv a_{xx} - \nu \kappa P_x^2. \quad (2.2)$$

где  $a$  — соответствующая интенсивная свободная энергия Гельмгольца, так что  $a_{xx} = \partial^2 a / \partial x^2|_{T,P}$ ;  $\nu$  — соответствующий интенсивный объем;  $\kappa = -\partial \ln \nu / \partial P|_{T,x}$  — изотермическая сжимаемость,  $P_x = \partial P / \partial x|_{T,P}$ ;  $a_{xx}$  выражает постоянный объем, или несжимаемый вклад в  $g_{xx}$ , тогда как отрицательный член  $\nu \kappa P_x^2$  — это сжимаемый и неблагоприятный вклад в фазовую стабильность. Этот результат показывает, что сжимаемый раствор всегда менее стабилен, чем соответствующий несжимаемый раствор.

Можно видеть, что  $P_x$  и  $\kappa$  играют важные роли в фазовой стабильности. Если две чистые жидкости имеют идентичные свойства уравнения состояния ( $PVT$ ) и нейтрально взаимодействуют друг с другом (то есть чисто притягивающие или чисто отталкивающие взаимодействия отсутствуют), то  $P_x$  равно нулю. То есть  $\nu$  не будет изменяться с составом, и для поддержания постоянного объема не требуется изменения давления (положительного или отрицательного). Обычно для полимерного раствора  $P_x$  имеет порядок величины 103 бар (если  $x$  — массовая или объемная доля);  $P_x$  отражает в большой степени несоответствие свойств уравнения состояния полимера и растворителя. Обычно  $\kappa$  растет с температурой экспоненциально, в то время как  $P_x$  при росте температуры постепенно уменьшается. (Модели уравнения состояния предсказывают такое поведение, но прямое экспериментальное подтверждение этого отсутствует.) Таким образом, произведение  $\nu \kappa P_x^2$  с температурой увеличивается. При достаточно высоких температурах «неблагоприятный» член возрастает настолько, что превосходит вклад положительного постоянного объема  $a_{xx}$ , и развивается фазовая нестабильность. Это явление *термостимулированного разделения фаз* хорошо известно для полимерных растворов и смесей.

## Б. Термостимулированное разделение фаз

Источников нижней критической температуры раствора (НКТР) две: сильные полярные взаимодействия, включая водородную связь, и эффекты уравнения состояния (сжимаемость). Последнее является гораздо более общим явлением. В любом из этих случаев или в обоих случаях *фазовое разделение стимулируется через энтропию*. Термодинамическое доказательство этого весьма простое. Поскольку

$$\left. \frac{\partial g}{\partial T} \right|_{P,x} = -s, \quad (2.3)$$

то мы имеем, меняя порядок дифференцирования,

$$\left. \frac{\partial g_{xx}}{\partial T} \right|_{P,x} = - \left. \frac{\partial^2 s}{\partial x^2} \right|_{T,P} = -s_{xx}. \quad (2.4)$$

Поверхность в пространстве  $TP$   $x$ , отделяющая стабильные (метастабильные) области от термодинамически нестабильных областей, определяется спинодальным условием

$$g_{xx} = 0. \quad (2.5)$$

Поскольку  $g_{xx} < 0$  внутри спинодали, и  $g_{xx} > 0$  вне спинодали, то на спинодальной линии имеем

$$\left. \frac{\partial g_{xx}}{\partial T} \right|_{P,x} = \begin{cases} < 0 \Rightarrow \text{НКТР} \\ > 0 \Rightarrow \text{ВКТР (верхняя критическая температура раствора)}, \end{cases} \quad (2.6)$$

или, что то же:

$$s_{xx} = \begin{cases} > 0 \Rightarrow \text{НКТР} \\ < 0 \Rightarrow \text{ВКТР}. \end{cases} \quad (2.7)$$

Кроме того, поскольку на спинодали

$$g_{xx} = h_{xx} - Ts_{xx} = 0 \quad (2.8)$$

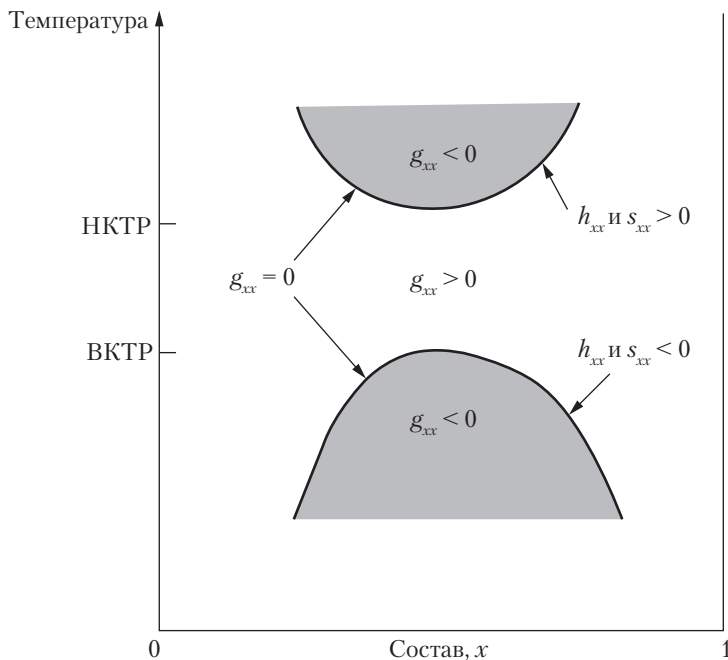


Рис. 2.1. Спинодальные границы и обозначения второй производной по концентрации от различных термодинамических переменных для систем с ВКТР и НКТР

то  $s_{xx} > 0$  также подразумевает  $h_{xx} > 0$ , где  $h_{xx}$  — вторая производная энтальпии по концентрации. Положительная кривизна энтропии системы вблизи НКТР указывает на неблагоприятный, отрицательный вклад в энтропию смешения, и благоприятный отрицательный вклад в теплоту смешения. Таким образом, неблагоприятные энтропийные члены управляют фазовым разделением в системе с НКТР. Напротив, около ВКТР  $h_{xx} < 0$ , что подразумевает, что фазовым разделением управляет неблагоприятная энергетика. Все вышесказанное иллюстрируется рис. 2.1–2.3.

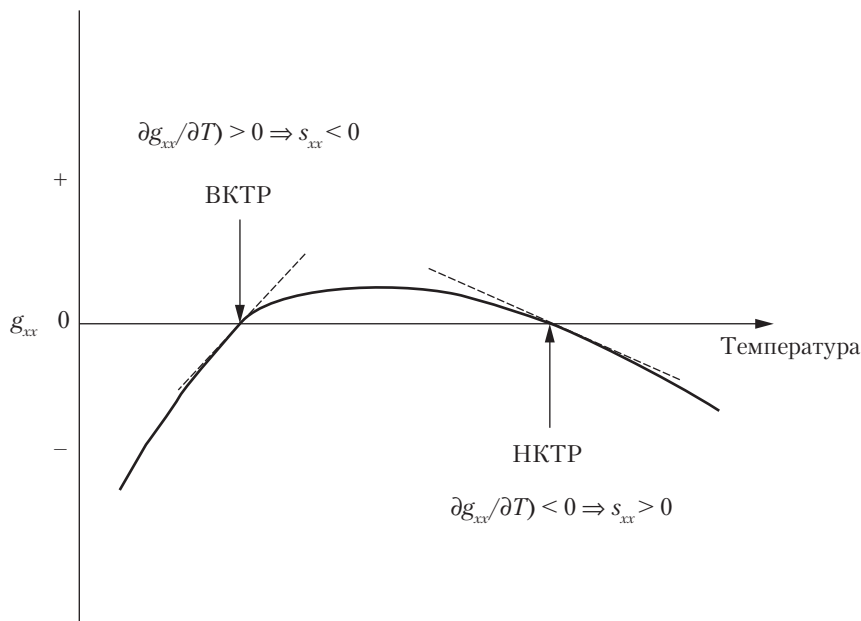


Рис. 2.2. Изменение второй производной свободной энергии Гиббса по концентрации  $g_{xx}$  с температурой для системы, имеющей как ВКТР, так и НКТР. Обратите внимание, что наклон кривой со знаком минус равен второй производной энтропии по концентрации:  $\partial g_{xx}/\partial T = s_{xx}$

Все известные системы взаиморастворимых полимерных смесей стремятся к фазовому разделению при повышенных температурах, пока не вмешается термодеструкция.

Принципиальным недостатком модели ФХ является ее неспособность описать фазовое поведение вблизи ВКТР. Модель ФХ в ее оригинальном виде была «несжимаемой» моделью, неспособной описывать эффекты сжатия, которые могут доминировать в поведении полимерного раствора при повышенных температуре и давлении. Обобщение модели ФХ (решеточной модели жидкости), которое позволяет учесть эффекты сжатия, будет рассмотрено в разделе IV.

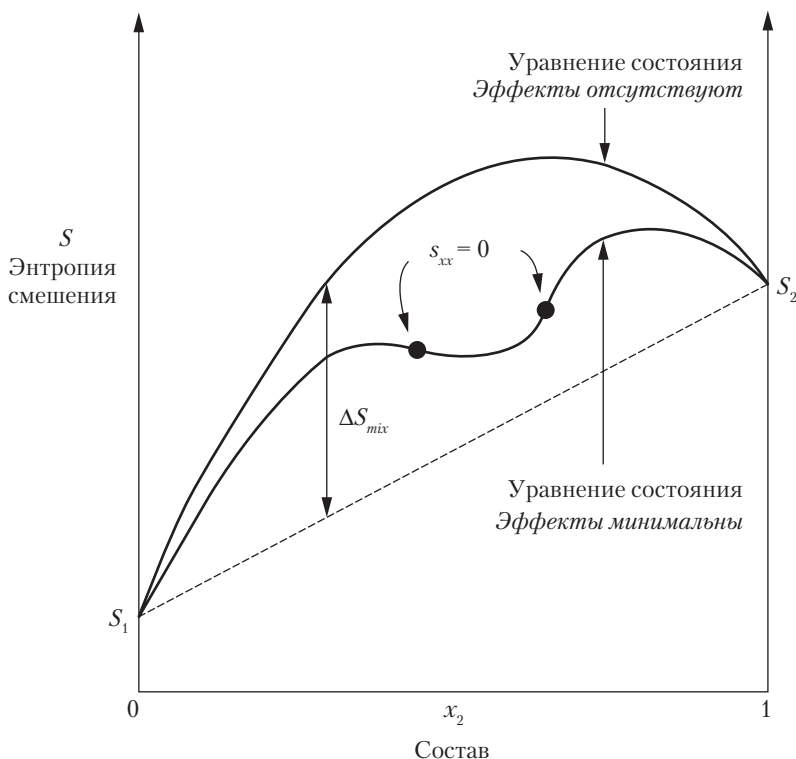


Рис. 2.3. Изменение энтропии смешения в зависимости от состава для гипотетической смеси. В отсутствие эффектов уравнения состояния кривизна зависимости энтропии смешения отрицательна ( $s_{xx} < 0$ ) при всех составах. Это ожидаемое поведение смеси, в которой эффекты уравнения состояния минимальны или они вовсе отсутствуют. Эффекты уравнения состояния могут вызвать появление точек перегиба ( $s_{xx} = 0$ ) на композиционной зависимости энтропии смешения, так что между двумя точками перегиба кривизна станет положительной ( $s_{xx} > 0$ ). Обратите внимание, что, хотя  $\Delta S_{mix} > 0$  при всех составах, положительная кривизна кривой создает возможность разделения фаз (типа НКТР)

### III. Современный подход к термодинамике растворов

Исторически для описания термодинамики полимерных растворов применялись решеточные модели, такие как модель Флори–Хаггинса [36, 37]. Здесь будет развит более общий подход, и мы увидим, что решеточные модели являются частным случаем более общего и сильного формализма (подробнее материал подраздела А изложен в [38]).

## А. Химический потенциал как среднее по ансамблю

Каноническая статистическая сумма по состояниям для  $N$  бесструктурных частиц массой  $m$  в контейнере объема  $V$ , взаимодействующих через потенциал  $U_N$  дается выражением:

$$Q_{NVT} = \frac{1}{N!h^{3N}} \int_{-\infty}^{\infty} \int_V \exp \left[ -\beta \sum_{i=1}^N (p_i^2/2m + U_N) \right] d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N. \quad (2.9)$$

Произведя  $3N$  интегрирований по моментам  $p_i$  (простой интеграл Гаусса), мы получаем

$$Q_{NVT} = \frac{Z_N}{N! \lambda^{3N}}, \quad (2.10)$$

где  $\lambda$  — длина тепловой волны;  $h$  — постоянная Планка; здесь

$$\lambda = h/\sqrt{2\pi mkT}, \quad (2.11)$$

а  $Z_N$  называется конфигурационным интегралом и определяется как

$$Z_N = \int_V \exp [-\beta U_N] d\mathbf{r}^N \quad (2.12)$$

где  $U_N$  — потенциальная (конфигурационная) энергия для  $N$  частиц, расположенных на  $\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N$  с  $d\mathbf{r}^N \equiv d\mathbf{r}_1, d\mathbf{r}_2, \dots, d\mathbf{r}_N$ .  $\int_V d\mathbf{r}^N$  обозначает  $3N$  интегрирований по объему  $V$  системы. Мы также имеем

$$Z_N = V \int_V \exp [-\beta(\psi + U_{N-1})] d\mathbf{r}^{N-1}, \quad (2.13)$$

где  $U_{N-1}$  — энергия взаимодействия частиц 1, 2, ...,  $N-1$  как функция их конфигурации;  $\psi$  — дополнительная энергия взаимодействия из-за присутствия  $N$ -й частицы ( $U_{N-1} = U_{N-1} + \psi$ ). В уравнении (2.12) мы можем формально провести  $N-1$  интегрирований по позициям  $N-1$  частиц, считая их фиксированными; последнее, то есть  $N$ -е интегрирование тривиально и дает в  $Z_N$  только множитель  $V$ . Множитель  $V$  показан в уравнении (2.13) непосредственно, и показаны только  $N-1$  нетривиальных интегрирований. Таким образом, мы имеем для абсолютной летучести  $z$  или химического потенциала  $\mu$ :

$$z = \exp(\beta\mu) = \frac{Q_{N-1, VT}}{Q_{NVT}} = \frac{\lambda^3 N}{V} \frac{\int_V \exp [-\beta U_{N-1}] d\mathbf{r}^{N-1}}{\int_V \exp [-\beta(\psi + U_{N-1})] d\mathbf{r}^{N-1}} = \frac{\lambda^3 \rho}{\langle \exp(-\beta\psi) \rangle_0} \equiv \frac{\lambda^3 \rho}{B}, \quad (2.14)$$

где  $\rho \equiv N/V$  — численная плотность, а  $\langle \rangle_0$  обозначает среднее по каноническому ансамблю из  $N-1$  частиц, в котором конфигурации  $N-1$  частиц не чувствуют

присутствия  $N$ -ой частицы («пробной» частицы или «частицы-призрака»). Поэтому:

$$\mathbf{B} = \langle \exp(-\beta\psi) \rangle_0 = \frac{\int_V \exp[-\beta[\psi + U_{N-1}]] d\mathbf{r}^{N-1}}{Z_{N-1}} \quad (2.15)$$

Таким образом, химический потенциал, определенный в уравнении (2.14), трансформируется в:

$$\beta\mu \equiv \ln z = \ln(\rho\lambda^3) - \ln\langle \exp(-\beta\psi) \rangle_0 \equiv \beta\mu_{ig} - \ln \mathbf{B}, \quad (2.16)$$

где  $\mu_{ig}$  — химический потенциал идеального газа с численной плотностью  $\rho$ , а  $\mathbf{B}$  называется фактором вставки по причинам, которые станут ясными позже. Поскольку усреднение ведется по фактору Больцмана, используется символ  $\mathbf{B}$ . Для многоатомной молекулы с внутренними степенями свободы имеем

$$\beta\mu = -\ln q_{int} + \ln(\rho\lambda^3) - \ln \mathbf{B}, \quad (2.17)$$

где  $q_{int}$  — одномолекулярная статистическая сумма для внутренних степеней свободы; по большей части, это функция только температуры [39].

Обобщение упомянутого выше аргумента на  $m$ -компонентную систему идет по тем же строкам, в результате чего химический потенциал  $\mu_i$  компоненты  $i$  дается выражением

$$\beta\mu_i = \ln(\rho_i\lambda_i^3) - \ln\langle \exp(-\beta\psi_i) \rangle_0 \equiv \ln(\rho_i\lambda_i^3) - \ln \mathbf{B}_i, \quad (2.18)$$

где  $\psi_i$  — энергия взаимодействия частицы типа  $i$  с  $N_1$  частицами типа 1,  $N_2$  частицами типа 2, ...,  $N_i - 1$  частицами типа  $i$ , ..., и  $N_m$  частицами типа  $m$ , и  $\rho_i \equiv N_i/V$ .

Изотермическая свободная энергия смешения Гиббса дается выражением

$$\Delta G_{mix} = \sum_i N_i (\mu_i - \mu_i^0) = \Delta G_{trans} + \Delta G_{int}, \quad (2.19)$$

где  $\Delta G_{trans}$  — идеальная трансляционная энергия смешения, связанная с относительными изменениями объема системы для каждого компонента, так что

$$\beta\Delta G_{trans} = \sum_i N_i \ln(\rho_i/\rho_i^0) = \sum_i N_i \ln(V_i^0/V) \quad (2.20)$$

а  $\Delta G_{int}$  — неидеальный вклад в свободную энергию смешения от молекулярных взаимодействий, таких как

$$\beta\Delta G_{int} = \sum_i N_i (\mathbf{B}_i^0/\mathbf{B}_i). \quad (2.21)$$

В уравнениях (2.10)–(2.21)  $\mu_i^0$  — химический потенциал;  $V_i^0$  — объем;  $\rho_i^0$  — численная плотность;  $\mathbf{B}_i^0$  вероятность вставки чистого компонента  $i$  при некотором про-



извольном давлении  $P_i$  и температуре  $T$ ; нулевой верхний индекс указывает на свойство чистого компонента.

## Б. Жесткие молекулы

Молекулы, взаимодействующие друг с другом только через силы отталкивания, представляют интерес в свете того, что жидкости, состоящие из таких молекул, являются удобной моделью для оценки влияния притягивающих взаимодействий на свойства жидкостей. Такие молекулы, называемые «жесткими» молекулами, имеют хорошо определенную форму и занимают четко определенный объем  $v^*$ ; эти молекулы не могут проникать друг в друга, поскольку при проникновении возникает бесконечная сила отталкивания. Доля пространства, занятая жесткими  $+$ , обозначается как  $\eta$ :

$$\eta \equiv \sum_i N_i v_i^* / V \equiv V^* / V. \quad (2.22)$$

В уравнении (2.22)  $V_i^*$  — объем жесткой сердцевины  $i$ -й молекулы;  $\eta_i^0$  — доля пространства, занятого  $i$ -м компонентом в чистом состоянии. Объемная доля жесткой сердцевины  $\phi_i$  определяется как

$$\phi_i^* \equiv N_i v_i^* / \sum_i N_i v_i^* \equiv N_i v_i^* / V^*, \quad (2.23)$$

Поскольку  $\rho_i = \eta \phi_i / v_i^*$ , то идеальная трансляционная свободная энергия может быть записана как

$$\beta \Delta G_{\text{trans}} = \sum_i N_i \ln(\eta \phi_i^* / \eta_i^0). \quad (2.24)$$

Для жестких молекул без притягивающего взаимодействия имеется три представляющих особый интерес значения величины  $\Delta G_{\text{trans}}$ : одна — при нулевом давлении; другая — при постоянной  $\eta$  при смешении, и третья — при смешении с нулевым изменением объема. То есть

$$\beta \Delta G_{\text{trans}} = \begin{cases} \sum_i N_i \ln x_i, & P \rightarrow 0. \\ \sum_i N_i \ln \phi_i^*, & \eta_i^0 = \eta \text{ for all } i \\ \sum_i N_i \ln \phi_i, & V = \sum_i V_i^0, \end{cases} \quad (2.25)$$

где  $x_i$  — мольная доля  $i$ -го компонента;  $\phi_i$  — объемная доля при заданных температуре и давлении:

$$\phi_i(T, P) = \frac{V_i^0}{\sum_i V_i^0} = \frac{\phi_i^* / \eta_i^0}{\sum_i \phi_i^* / \eta_i^0}. \quad (2.26)$$

При низких давлениях все чистые компоненты и смесь приближаются к пределу идеального газа — то есть  $V_i^0 / V \rightarrow x_i$ . Предел при нулевом давлении — это хорошо известный закон идеальной смеси, а результат смешения при постоянной  $\eta$  — это закон

смешения Флори–Хаггинсовского типа (то есть при смешении не происходит изменения свободного объема). Третий случай получается в предположении, что при изобарическом смешении объем смешения нулевой. Однако следует заметить, что смешение при постоянной  $\eta$ , которое не является смешением при постоянном давлении, также происходит с нулевым изменением объема; это явление мы рассмотрим ниже в этой же главе.

Уравнения (2.19–2.21) являются достаточно общими только в изотермических условиях, которые считаются превалирующими. В частности, давление смеси  $P$  и чистых компонентов  $P_i$  не считаются равными. Если смешение производится при постоянном давлении, то его можно представить как трехстадийный процесс:  $m$  различных чистых жидкостей под одинаковым давлением  $P$  будут иметь  $m$  различных плотностей ( $\eta_1^0, \eta_2^0, \dots, \eta_m^0$ ). Если обозначить минимальную плотность как  $\eta_{\min}^0$ , а максимальную как  $\eta_{\max}^0$ , то плотность смеси будет иметь промежуточное значение  $\eta_{\min}^0 < \eta < \eta_{\max}^0$ . Процесс смешения при постоянном давлении проводится первоначальным сжатием всех жидкостей с плотностями, меньшими чем  $\eta$ , до конечной плотности жидкости  $\eta$  и расширением всех компонентов с плотностями, превышающими  $\eta$ , до конечной плотности  $\eta$ . В конце этих сжатий и расширений  $m$  жидкостей будут иметь, в общем случае,  $m$  различных давлений ( $P_1, P_2, \dots, P_m$ ). После этого  $m$  жидкостей смешиваются при постоянной  $\eta$  с соответствующим изменением свободной энергии  $\Delta G_\eta$ . Конечное давление смеси  $P$  будет промежуточным в неравенстве  $P_{\min} < P < P_{\max}$ , где  $P_{\min}$  и  $P_{\max}$  — соответственно минимальное и максимальное давления в наборе  $\{P_1, P_2, \dots, P_m\}$ . Трехстадийный процесс показан на рис. 2.4 для бинарной смеси. Изменение энергии при постоянном давлении  $\Delta G_p$  задается суммой

$$\Delta G_p = \Delta G_{comp} + \Delta G_{exp} + \Delta G_\eta, \quad (2.27)$$

где

$$\Delta G_\eta = \Delta G_{trans; \eta} + \Delta G_{int; \eta} = \sum_i^m N_i \ln \phi_i^* + \sum_i^m N_i \ln [\mathbf{B}_i^0(\eta)/\mathbf{B}_i(\eta, \phi_i^*)]. \quad (2.28)$$

Этот результат для трансляционной энтропии смешения эквивалентен классическому решеточному смешению Флори–Хаггинса, если величины  $\phi_i^*$  аналогичны долям ячеек. Это соотношение было впервые предложено Хоннеллом и Холлом [39]. Решеточное смешение Флори–Хаггинса можно рассматривать как смешение при постоянной плотности при  $\eta = 1$  или при ее постоянной величине (все узлы решетки заняты или предельный случай несжимаемости).

Также легко показать, что изменение объема при смешении нулевое при постоянном  $\eta$ . Хотя  $\Delta V = 0$ ,  $\Delta(PV) \neq 0$  при смешении при постоянном  $\eta$ . Таким образом,  $\Delta G_{int, \eta} \neq -T\Delta S_{int, \eta}$ , где  $\Delta S_{int, \eta}$  — соответствующее изменение энтропии, вызванное взаимодействиями. Можно показать, что

$$-T\Delta S_{int, \eta} = \frac{1}{\eta} \int_0^\eta \Delta G_{int, \eta'} d\eta' = \frac{kT}{\eta} \sum_i N_i \int_0^\eta \ln(\mathbf{B}_i^0/\mathbf{B}_i) d\eta'. \quad (2.29)$$

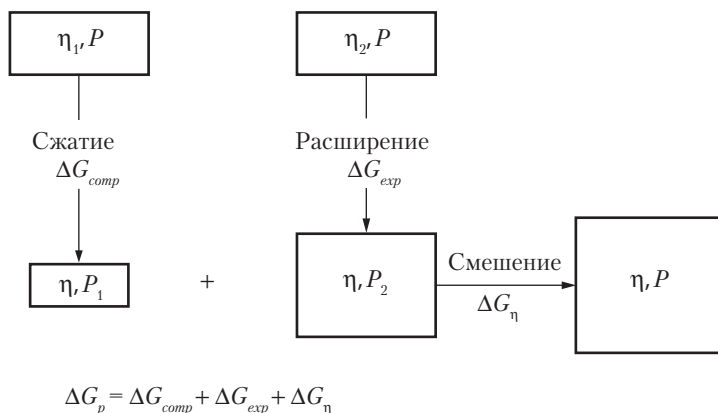


Рис. 2.4. Схематическое изображение взаимосвязи между изотермическими изменениями свободной энергии Гиббса для смешения с постоянной плотностью  $\eta$  и при постоянном давлении  $P$  для бинарной смеси из твердых молекул. Изменение свободной энергии при постоянном давлении можно рассматривать как трехстадийный процесс: 1) жидкость с более низкой плотностью под давлением сжимается до конечной плотности смеси  $\eta$  и до более высокого давления  $P_1$ ; 2) вторая жидкость более высокой плотности  $\eta_2$ , и при постоянном давлении  $P$  расширяется до конечной плотности смеси  $\eta$  и до более низкого давления  $P_2$ ; 3) две чистых жидкости с одинаковой плотностью  $\eta$ , но при различных давлениях смешиваются при постоянном  $\eta$  до промежуточного давления  $P$ ,  $P_2 < P < P_1$ . Смешение при постоянном  $\eta$  является прямым измерением воздействия сил отталкивания на изменение свободной энергии, но эти эффекты упаковки могут быть скрыты эффектами уравнивания состояния, связанными со сжатием и расширением чистых жидкостей-компонентов

## В. Некоторые результаты молекулярного моделирования

**1. Смешение при постоянной плотности.** Компьютерное моделирование показывает, что  $\Delta G_{int,\eta} < 0$  для всех смесей, включая смеси из структурно самоподобных молекул, которые отличаются только размером. Этот принцип иллюстрируется на рис. 2.5 и рис. 2.6 для твердых сфер, и для пятизвенных соприкасающихся цепей из сфер — на рис. 2.7 [40].

Можно предположить, что вероятности вставок определяются, в первую очередь величиной  $\eta$ , и что зависимость  $B_i(\eta\phi^*)$  от состава ( $\phi^*$ ) очень слаба при малых  $\eta$ . Действительно, может быть очень сильная зависимость от состава, если молекулы значительно различаются размером. Например, если систему из малых дисков увеличить в четыре раза, то она будет выглядеть идентичной системе из больших дисков по размеру и распределению свободного объема. Вероятность вставки большого диска в систему больших дисков равна вероятности вставки малого диска в систему малых дисков, что следует ожидать, исходя из принципа самоподобия. Однако вероятность вставки большого диска в систему малых дисков гораздо меньше вероятно-

сти вставки малого диска в систему больших дисков. (Последняя вероятность связана с константами закона Генри при бесконечном разбавлении.) Хотя  $\eta$  одинакова в обеих системах, и распределения свободного объема самоподобны, абсолютное распределение свободного объема значительно отличается. Полости, или свободные пространства, в системе из больших дисков в среднем больше таковых в системе из малых дисков. Эти полости будут становиться все меньше, если малые диски будут разложены на еще более малые диски при поддержании постоянным  $\eta$ . Когда диски будут становиться бесконечно малыми, полости также станут бесконечно малыми, и вероятность вставки большого диска в систему малых дисков будет быстро стремиться к нулю. В то же время вероятность вставки бесконечно малых дисков в систему из бесконечно малых дисков будет оставаться неизменной (свойство самоподобия), но будет приближаться к  $1 - \eta$  для вставки бесконечно малого диска в систему из больших дисков.

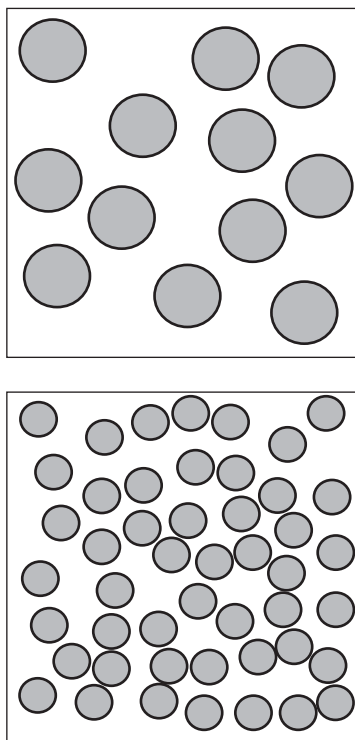


Рис. 2.5. Пример двумерной смеси одинаковых молекул, демонстрирующий влияние распределения свободного объема на вероятность вставок; в обеих системах  $\eta = 0,3$ . Вероятность вставки большого диска в систему больших дисков равна вероятности вставки малого диска в систему малых дисков. Однако вероятность вставки большого диска в систему малых дисков гораздо меньше вероятности вставки малого диска в систему больших дисков. Даже несмо-

тря на то что доля свободного объема одинакова для обеих систем (0,7), абсолютное распределение свободного объема отличается значительно. Малые частицы имеют существенно более тонкое распределение, чем структурно подобные большие частицы. Если третья жидкость с дисками иного диаметра будет допущена к участию, и придет в равновесие с этими двумя системами, то наиболее благоприятные условия будут для системы с крупными дисками, поскольку вероятность вставки будет больше именно для такой системы ввиду более благоприятного распределения свободного объема

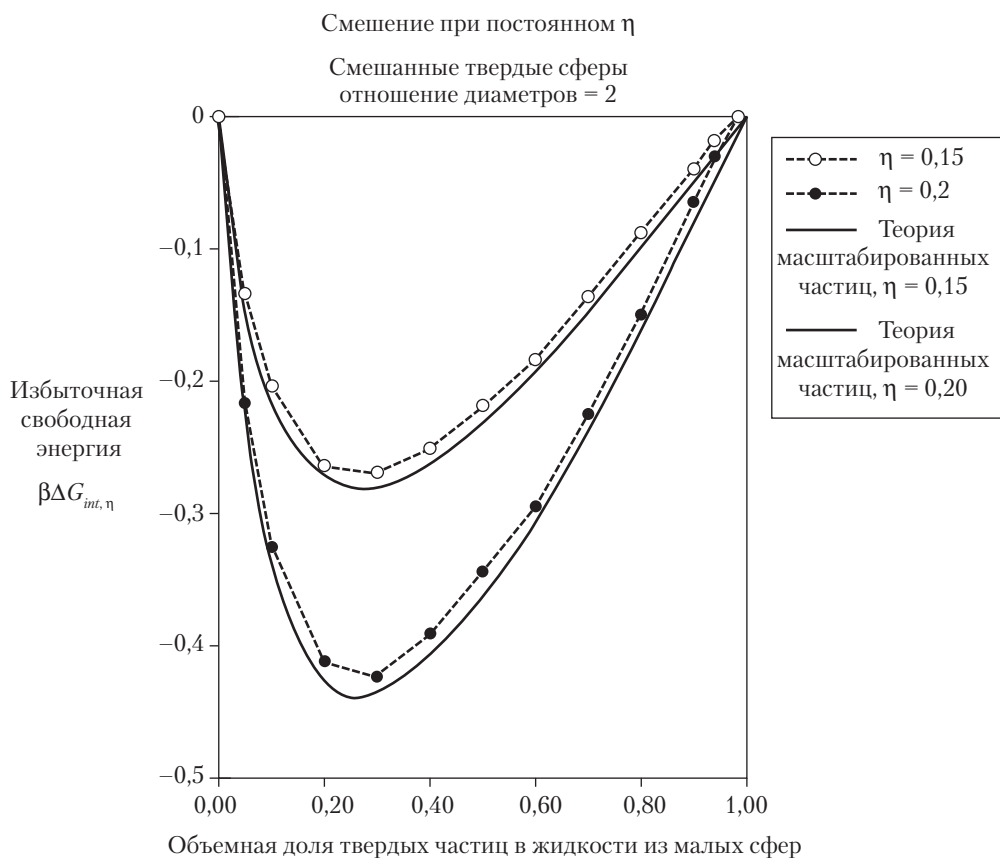


Рис. 2.6. Избыточная свободная энергия  $\Delta G_{int, \eta}$ , связанная со взаимодействиями при смешении твердых сфер при постоянной плотности ( $\eta$ ). Сплошные линии — результат расчета по теории масштабированных частиц [55] и служат для независимой проверки результатов компьютерного моделирования

Но это характерное поведение вероятностей вставок при постоянном  $\eta$  не объясняет очевидного универсального результата, что  $\Delta G_{int, \eta} < 0$  для смесей одинаковых молекул и для других смесей — не самоподобных, но состоящих из твердых

выпуклых тел, таких как сферы и сфероцилиндры. Выпуклое тело обладает тем свойством, что линия, соединяющая две точки на поверхности тела, всегда лежит внутри или на поверхности тела; это требование исключает твердые тела с вырезами и цепи из соприкасающихся сфер.

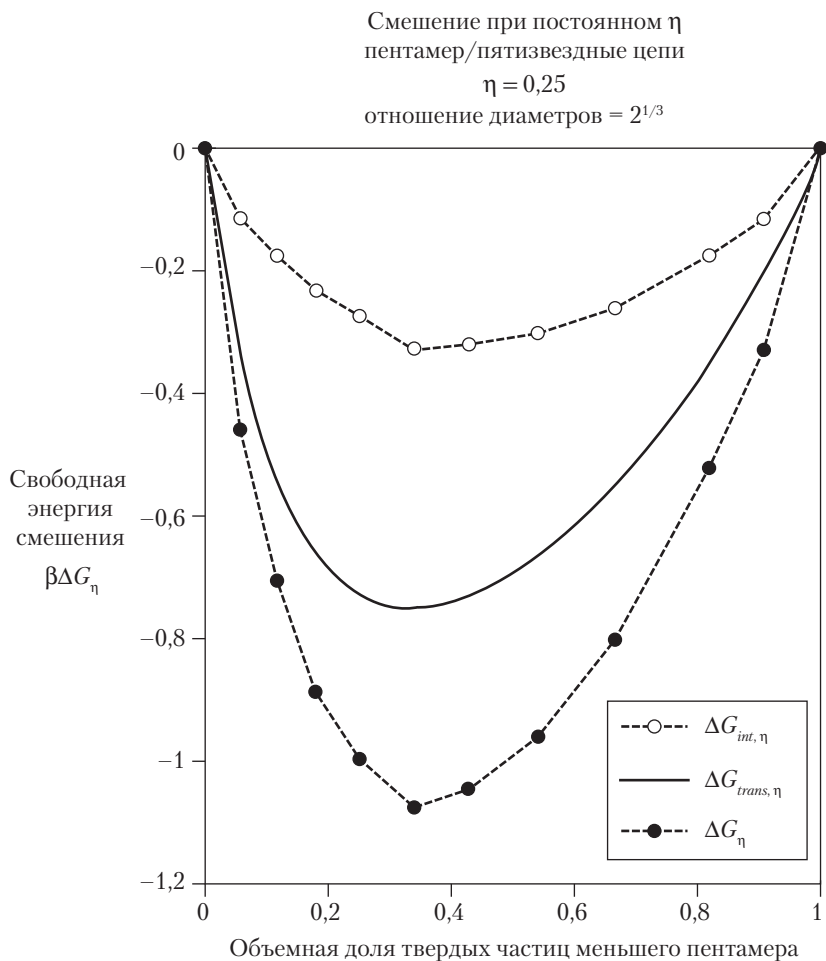


Рис. 2.7. Энергия смешения пятизвенных соприкасающихся цепей из сфер при постоянной плотности ( $\eta = 0,25$ ). Объемное отношение мономер–мономер равно 2; цепи идентичны, не считая размера мономера. Обратите внимание, что даже при этом скромном различии размеров  $\Delta G_{int,\eta}$  дает значительный вклад в полное изменение свободной энергии  $\Delta G_\eta$ . Величина  $\Delta G_{int,\eta}$  увеличивается по мере увеличения размерного отношения и/или увеличения плотности

Физика этого процесса прослеживается в *эффекте исключенного объема*. Например, в смеси жестких сфер различных диаметров имеет место чистое уменьшение исключенного объема ( $EV$ ). Как хорошо известно,  $EV$  для пары идентичных сфер диаметра  $d$  составляет  $4\pi d^3/3$ , или восьмикратный объем одной сферы.  $EV$  для пары смешанных с диаметрами  $d_1$  и  $d_2$  составляет  $4\pi(d_1 + d_2)^3/3$ . Чистое изменение  $EV$  будет

$$(4\pi/3)[2(d_1/2 + d_2/2)^3 - (d_1^3 + d_2^3)] = -\pi d_2^3 [1 + (d_1/d_2)^3 - (d_1/d_2)^2 - (d_1/d_2)] < 0.$$

Вводя символические обозначения, мы получим

$$EV_{11} + EV_{22} > 2EV_{12},$$

или

$$\Delta EV = 2EV_{12} - (EV_{11} + EV_{22}) < 0.$$

Поскольку  $EV$  при смешении уменьшается, молекулы после смешения получают большее конфигурационное пространство и, таким образом, большую энтропию. Это явление объясняет, почему при постоянном давлении для смесей сфер, сфероцилиндров и цепей соприкасающихся сфер, мономеры которых имеют различные диаметры, наблюдаются отрицательные изменения объема при смешении [40]. Мы полагаем, что это  $EV$ -аргумент справедлив для всех самоподобных смесей твердых объектов или, в более общей формулировке, для всех смесей выпуклых тел. В настоящее время разрабатываются методы статистической механики для анализа упаковки несферических частиц [41], которые, возможно, подтвердят это утверждение.

В выражениях обычного параметра взаимодействия  $\chi$ ,  $\Delta G_{int,\eta} < 0$  представляет отрицательный и благоприятный энтропийный вклад в  $\chi$ . Этот результат находится в согласии с данными Курро и Швейцера [42], которые обнаружили отрицательный энтропийный вклад в  $\chi$  для атермического смешения структурно-неидентичных полимерных цепей при постоянном  $\eta$ .

**2. Смешение при постоянном давлении.** Для изотермоизобарического смешения молекулярное компьютерное моделирование [40] показывает, что

$$\Delta G_{int,p} \cong 0 \quad (2.30)$$

или

$$\beta \Delta G_p \cong \beta \Delta G_{trans,p} = \sum_i N_i \ln(V_i^0/V) = \sum_i N_i \ln(\eta \phi_i^*/\eta_i^0). \quad (2.31)$$

Иначе говоря, свободная энергия смешения адекватно дается вкладом идеальной трансляционной энтропии в свободную энергию! По этой причине мы назовем этот тип смешения *псевдоидеальным смешением*. Эта концепция проиллюстрирована на рис. 2.8 для смеси пятизвенных цепей. Вместо того чтобы иллюстрировать этот результат с другими системами, мы исследуем составляющие химические потенциалы, которые более ясно раскроют природу этого почти идеального смешения.

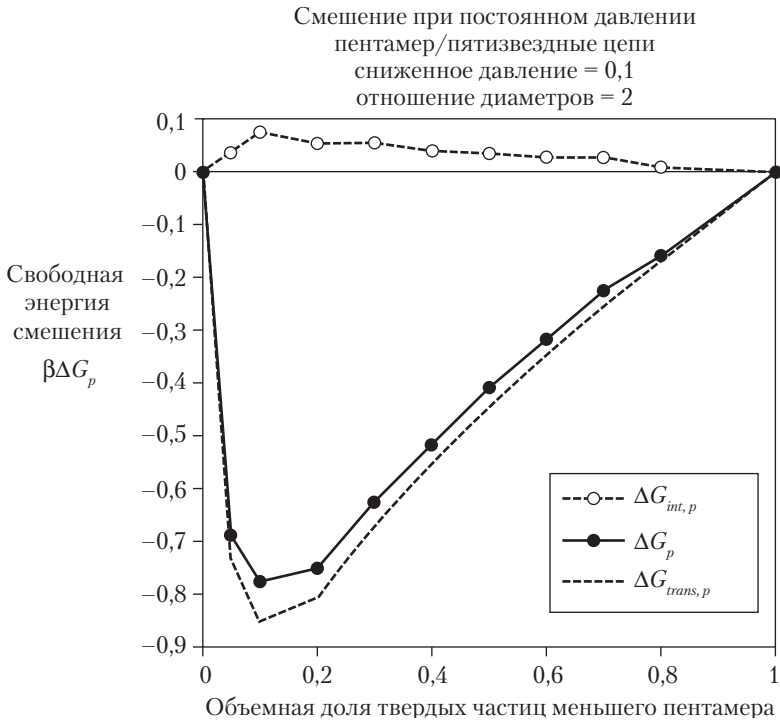


Рис. 2.8. Свободная энергия смешения пятизвездных цепей при указанном, постоянном, сниженном давлении. Сниженное давление определяется как  $\beta P \sigma_1^3$ , где  $\sigma_1$  — диаметр меньшей сферы. Обратите внимание, что изменение избыточной свободной энергии  $\Delta G_{int,p}$  составляет небольшой процент от общего

Трансляционный вклад в химический потенциал дается выражением

$$\beta \Delta \mu_{trans,i} = \beta \left. \frac{\partial \Delta G_{trans,p}}{\partial N_i} \right|_{T,P,N_j} = \ln(V_i^0/V) + 1 - p \bar{v}_i, \quad (2.32)$$

где  $v_i^-$  — парциальный моль объем компонента  $i$  и, как прежде,  $\rho = N/V$  — численная плотность смеси.

Заметим, что  $\sum_i N_i(1 - \rho v_i^-) = 0$ , как и должно быть. В строгом выражении, общее изменение химического потенциала  $\Delta \mu_i$  дается как

$$\beta \Delta \mu_i = \ln(V_i^0/V) + \ln(\mathbf{B}_i^0/\mathbf{B}_i), \quad (2.33)$$

что, учитывая уравнение (2.32), дает следующее приближение для отношения факторов вставки:

$$\ln(\mathbf{B}_i^0/\mathbf{B}_i) = 1 - p \bar{v}_i + \dots \quad (2.34)$$



В приближении аддитивности объема ( $v_i^- = v_i^0$ ) мы получаем

$$V \cong \sum_i^m V_i^0 \equiv \sum_i^m N_i v_i^0 \equiv N \sum_i^m x_i v_i^0 \equiv N \bar{v}. \quad (2.35)$$

Теперь имеем

$$\beta \Delta \mu_{trans, i} = \ln \phi_i + 1 - v_i^0 / \bar{v}, \quad (2.36)$$

где  $\phi_i$  дается уравнением (2.26).

Заметим, что для бинарных смесей

$$\beta \Delta \mu_{trans, 1} = \ln \phi_1 + 1 - v_1^0 / (x_1 v_1^0 + x_2 v_2^0) = \ln \phi_1 + 1 - (1 - v_1^0 / v_2^0) \phi_2, \quad (2.37)$$

а  $\beta \Delta \mu_{trans, 2}$  можно получить перестановкой индексов. В этом виде химический потенциал имеет форму уже знакомого нам химического потенциала ФХ.

Поскольку химический потенциал расходитя при  $\phi_i \rightarrow 0$ , а летучесть ( $z_i = e^{\beta \mu_i}$ ) – нет, мы сравним приближительные летучести:

$$\Delta z_{approx} = \phi_1 \exp [(1 - v_1^0 / v_2^0) \phi_2] \quad (2.38a)$$

$$\Delta z_{approx}^* = \phi_1^* \exp [(1 - v_1^* / v_2^*) \phi_2^*] \quad (2.38b)$$

с летучестями, определенными из моделирования и вероятностей вставок:

$$\Delta z_{simul} = \frac{V_1^0}{V} (B_1^0 / B_1) = \frac{x_1 v_1^0}{\bar{v}} (B_1^0 / B_1). \quad (2.39)$$

На рис. 2.9 и 2.10 показаны некоторые характерные результаты. Как можно видеть, приближительный химический потенциал, уравнение (2.37) или соответствующая летучесть, уравнение (2.38a), являются замечательными приближениями. Хотя уравнение (2.37) имеет функциональный вид модели ФХ, следует заметить, что в классической интерпретации модели ФХ соответствующие концентрационные переменные должны быть скорее температурно-независимыми  $\phi_i^*$  (как в уравнении 2.38b), чем температурно-зависимыми  $\phi_i$  (см. следующий раздел). Однако использование переменных  $\phi_i^*$  в уравнении (2.37) дает худшую аппроксимацию для химического потенциала, что ясно из рис. 2.9 и 2.10.

## IV. Основы решеточной модели жидкости

В предыдущем разделе мы продемонстрировали, что химический потенциал в функциональном виде модели ФХ возникает из идеальной трансляционной энтропии смешения. Далее было показано, что аппроксимация хорошо описывает изотермоизобарическое смешение твердых молекул. Идеальный трансляционный

вклад в свободную энергию смешения только в неявном виде учитывает молекулярные взаимодействия. Неявная зависимость возникает из-за того, что фактические объемы чистых компонент — а именно такие компоненты должны использоваться в описанной выше ситуации — при заданных температуре и давлении определяются молекулярными взаимодействиями; в противном случае все жидкости удовлетворяли бы идеальному газовому закону.

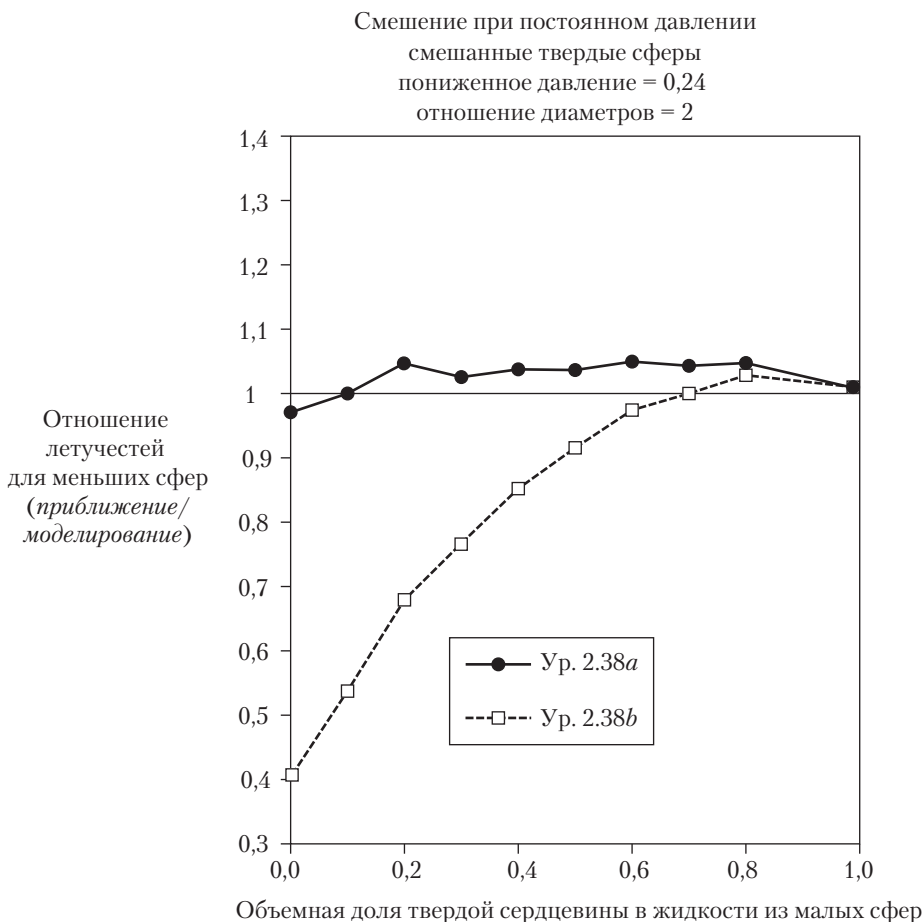


Рис. 2.9. Сравнение приближенных летучестей (уравнение 2.38, *a* и *b*) для смеси из твердых сфер при указанном фиксированном пониженном давлении и указанном отношении диаметров. При этом давлении пониженная плотность чистой жидкости из малых сфер составляет 0,089, а чистой жидкости из больших сфер — 0,276. Показано отношение аппроксимации к «точной» величине (уравнение 2.39), полученной компьютерным моделированием. Чем ближе отношение летучестей к единице, тем лучше аппроксимация

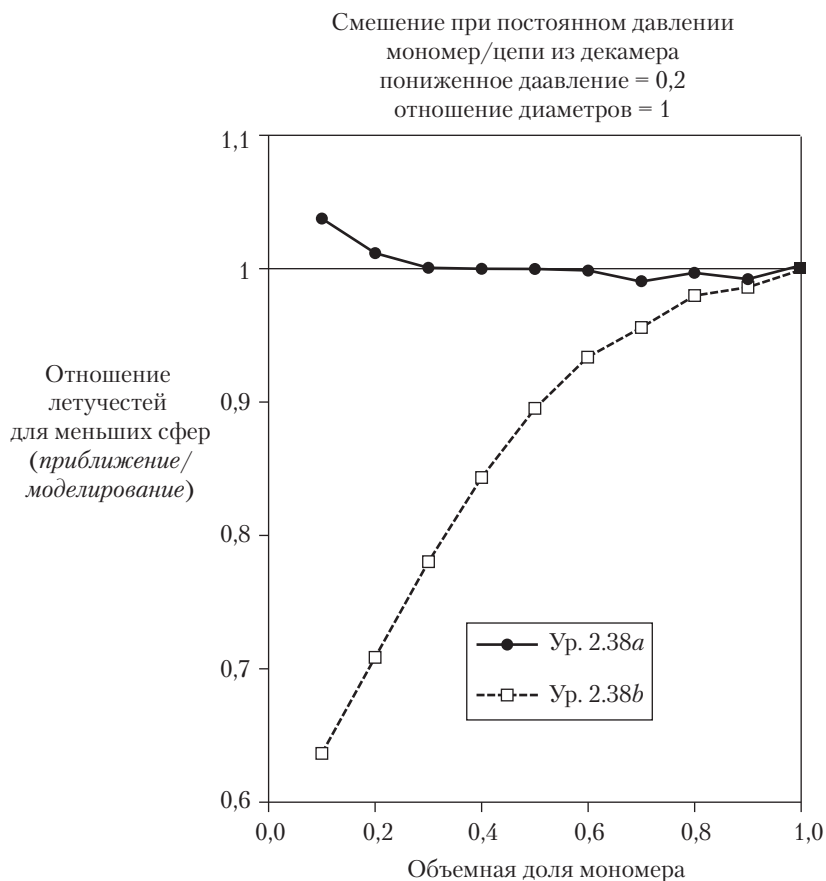


Рис. 2.10. Сравнение приближенных летучестей для смеси цепей мономер-декамер при указанном фиксированном пониженном давлении и указанном отношении диаметров. При этом давлении пониженная плотность  $\eta$  чистой жидкости из твердых сфер составляет 0,076, а для чистой жидкости из цепей декамера 0,17

### А. Химический потенциал в отсутствие взаимодействий притяжения

Теперь применим формализм фактора вставки к решеточной модели. У нас есть  $m$ -компонентная смесь, приготовленная из  $N_1$   $r_1$ -меров,  $N_2$   $r_2$ -меров, ...,  $N_m$   $r_m$ -меров и  $N_0$  пустых ячеек. Пусть  $m_0$  — объем узла решетки; тогда объем системы  $V$  будет

$$V = \left[ \sum_i^m r_i N_i + N_0 \right] v_0 \equiv [rN + N_0] v_0 \equiv N_r v_0, \quad (2.40)$$

где

$$r = \sum_{i=1}^m x_i r_i,$$

или, что то же

$$\frac{1}{r} = \sum_i^m \frac{\phi_i^*}{r_i} \quad (2.41)$$

где

$$\phi_i^* = \frac{r_i N_i}{\sum_i^m r_i N_i} \equiv \frac{r_i N_i}{r N} \equiv x_i \frac{r_i}{r}, \quad (2.42)$$

узловая фракция компоненты  $i$  в отсутствии вакансий. Доля узлов, занятых всеми молекулами на решетке (пониженная плотность) определяется через

$$\tilde{\rho}_v \equiv \frac{1}{\tilde{v}_i} = \frac{rN}{N_0 + rN} \equiv \frac{rN}{N_r}, \quad (2.43)$$

а доля вакансий будет  $1 - \tilde{\rho}$

*Отступление.* Здесь  $\rho$  играет ту же самую роль и имеет такое же значение, как безразмерная плотность  $\eta$  в предыдущей дискуссии о твердых молекулах; две эти переменные связаны как  $\eta = p\tilde{\rho}$ , где  $p$  — постоянная упаковки. Хотя решетка рассматривается как периодическая и регулярная, плотность ее плотной упаковки зависит от типа решетки. (В случае плотно упакованных сфер  $\eta = 0,52$  для простой кубической решетки и  $\eta = 0,74$  для гранецентрированной кубической решетки.) При случайной плотной упаковке сфер постоянная упаковки равна 0,64, так как случайно-плотнупакованные сферы занимают 64% пространства. Плотноупакованное состояние, характеризуемое в решеточной модели  $\tilde{\rho} = 1$ , рассматривается как состояние, в котором молекулы упакованы случайно-плотно, но с постоянной упаковки, зависящей от молекулярного строения.

Фактор вставки  $\mathbf{B}_i$  рассчитывается следующим образом: чтобы успешно вставить  $r_i$ -мер в решетку из  $N_r$  ячеек, в решетке с конфигурационным числом  $z$  должно существовать, по крайней мере,  $r_i$  смежных пустых ячеек. Усредненная по полю вероятность дается как

$$\mathbf{B}_i = \frac{N_0}{N_r} \left[ \frac{N_0}{N_q} \right]^{r_i-1}, \quad (2.44)$$

где

$$N_q = N_0 + \sum_{i=1}^m q_i N_i \equiv N_0 + qN \quad (2.45)$$

$$qz = r(z-2) + 2 \quad (2.46)$$

$$q = \sum_{i=1}^m x_i q_i, \text{ или } \frac{1}{q} = \sum_{i=1}^m \frac{\phi_i^*}{q_i} \quad (2.47)$$

Общее число ячеек в решетке равно  $N_r$ ; общее число ближайших соседствующих пар в системе составляет  $(z/2)N_r$ . Только  $(z/2)N_q$  пар являются несвязанными парами ( $qz$  — число несвязанных ячеек, соседних с  $r$ -мером). Остальные пары, число которых

$$(z/2)(N_r - n_q) = (z/2)N(r - q), \quad (2.48)$$

химически связаны.

Вышеупомянутая вероятность получается следующим образом: вероятность найти пустую ячейку в решетке составляет  $N_0/N_r$ . Пусть данная ячейка пустая; условная вероятность того, что одна из  $z$  соседних ячеек также вакантна равна  $zN_0/zN_q = N_0/N_q$ . Вероятность того, что каждая из оставшихся  $r - 2$  смежных ячеек также является пустой, равна  $N_0/N_q$ . (Корреляцией между пустыми ячейками пренебрегаем, что позволяет выразить вероятность объединения  $r_i$  вакантных ячеек как произведение отдельных вероятностей, то есть воспользоваться приближением среднего поля.) Корреляции на пересечение  $r_i$ -мера на себя, то есть на самоисключенный объем, не вводятся. Воспользовавшись соотношением

$$\frac{N_q}{N_r} = 1 - \theta\tilde{\rho}, \quad (2.49)$$

где

$$\begin{aligned} \theta_i &= 1 - q_i/r_i = \frac{2}{z} (1 - 1/r_i) \\ \theta &= \sum_i \phi_i^* \theta_i = 1 - q/r = \frac{2}{z} (1 - 1/r_i), \end{aligned} \quad (2.50)$$

мы получим:

$$\mathbf{B}_i = \frac{(1 - \tilde{\rho})^{r_i}}{(1 - \theta\tilde{\rho})^{r_i-1}}, \quad (2.51)$$

а конфигурационный химический потенциал компоненты  $i$  будет

$$\begin{aligned} \beta\mu_i &= -\ln q_{int} + \ln \rho_i - \ln \mathbf{B}_i \\ &= -\ln q_{int} + \ln (\tilde{\rho}\phi_i^*/r_i) - r_i \ln(1 - \tilde{\rho}) + (r_i - 1) \ln(1 - \theta\tilde{\rho}) \\ &= \ln (\tilde{\rho}\phi_i^*/\omega_i) - r_i \ln(1 - \tilde{\rho}) + (r_i - 1) [\ln(1 - \theta\tilde{\rho}) - 1]. \end{aligned} \quad (2.52)$$

Для  $r_i$ -мера в решетке

$$\omega_i = r_i q_{int}/e^{r_i-1} \equiv r_i z(z-1)^{r_i-2}/e^{r_i-1} \cong r_i \left(\frac{z-1}{e}\right)^{r_i-1}. \quad (2.53)$$

Величина  $\omega_i^{N_i}$  имеет определенный физический смысл. В пределе большого координационного числа ( $\theta \rightarrow 0$ ) она означает примерное число способов размещения  $N_i r_i$ -меров в решетке, имеющей лишь  $N_i r_i$  ячеек (полностью заполненная решетка). Поскольку это постоянная величина, она не влияет на термодинамический расчет, и стремится к нулю при образовании разности  $\mu_i - \mu_i^0$ .

Можно показать, что уравнение состояния связано с  $m$  факторами вставки через

$$Z = P/\rho kT = 1 - \ln \mathbf{B} + \frac{1}{\bar{\rho}} \int_0^{\bar{\rho}} \ln \mathbf{B} d\bar{\rho}', \quad (2.54)$$

где

$$\ln \mathbf{B} = \sum_i^m x_i \ln \mathbf{B}_i. \quad (2.55)$$

Таким образом, уравнение состояния для решеточной жидкости (РЖ) приобретает вид (в отсутствии притягивающих взаимодействий)

$$\begin{aligned} P v_0 / \bar{\rho} kT + \ln (1 - \bar{\rho}) / \bar{\rho} - (1 - 1/r) \ln (1 - \theta \bar{\rho}) / \theta \bar{\rho} &= 0 \\ P v_0 / \bar{\rho} kT + \ln (1 - \bar{\rho}) / \bar{\rho} - (1 - 1/r) \left[ 1 + \frac{1}{2} \theta \bar{\rho} + \dots \right] &= 0 \end{aligned} \quad (2.56)$$

Легко показать, что закон идеального газа будет иметь силу при  $\bar{\rho} \rightarrow 0$ . Задавая  $\theta \rightarrow 0$ , мы приходим к уравнению состояния Санчеса–Лакомба (СЛ) [18, 19].

Воспользовавшись уравнением состояния СЛ, мы теперь можем записать химический потенциал в явной форме относительно давления:

$$\begin{aligned} \beta \mu_i = \ln (\bar{\rho} \phi_i^* / \omega_i) + 1 - r_i / r + r_i [P v_0 / \bar{\rho} kT + (1 - \bar{\rho}) \ln (1 - \bar{\rho}) / \bar{\rho}] \\ + (r_i - 1) \ln (1 - \theta \bar{\rho}) - r_i (1 - 1/r) [\ln (1 - \theta \bar{\rho}) / \theta \bar{\rho} + 1]. \end{aligned} \quad (2.57)$$

При  $\theta = 0$  мы получаем химический потенциал СЛ [26, 27, 35]:

$$\beta \mu_i = \ln (\bar{\rho} \phi_i^* / \omega_i) + 1 - r_i / r + r_i [P v_0 / \bar{\rho} kT + (1 - \bar{\rho}) \ln (1 - \bar{\rho}) / \bar{\rho}], \quad (2.58)$$

который для случая бинарных смесей упрощается до вида

$$\beta \mu_1 = \ln (\bar{\rho} \phi_1^* / \omega_1) + (1 - r_1 / r_2) \phi_2^* + r_1 [P v_0 / \bar{\rho} kT + (1 - \bar{\rho}) \ln (1 - \bar{\rho}) / \bar{\rho}], \quad (2.59)$$

Здесь  $\mu_2$  получается заменой индекса 1 на 2. Этот результат полностью эквивалентен более простой, явной относительно давления, форме химического потенциала (ср. с уравнением (2.52)):

$$\beta \mu_i = \ln (\bar{\rho} \phi_i^* / \omega_i) - r_i [\ln (1 - \bar{\rho}) + (1 - 1/r_i)] = \ln (\bar{\rho} \phi_i^*) - r_i \ln (1 - \bar{\rho}) + \text{constant}. \quad (2.60)$$

В зависимости от конкретного приложения, тот или другой химический потенциал будет более подходящим.

Следует заметить, что при любой конечной температуре оба химических потенциала расходятся в пределе  $\tilde{\rho} \rightarrow 1$ , поскольку расходится давление. Таким образом, химический потенциал типа ФХ формы (для бинарной смеси)

$$\beta\mu_1 = \ln(\phi_1^*/\omega_1) + (1 - r_1/r_2)\phi_2^* \quad (2.61)$$

не получен строго. Исторически проблема расходящегося давления была обойдена выводом химического потенциала из конфигурационной энтропии системы несжимаемой решетки (см. ниже), где принимается, что давление должно быть бесконечным. Рассчитанный в результате химический потенциал является «избыточным» по отношению к бесконечному вкладу, возникающему от бесконечного давления.

## Б. Конфигурационная энтропия

Теперь мы можем рассчитать энтропию решеточной жидкости, поскольку

$$\begin{aligned} -S/k &= \beta \left[ \sum_i^m N_i \mu_i - PV \right] \\ &= -N \ln q_{int} + \sum N_i \left[ \ln \rho_i - 1 - \frac{1}{\rho} \int_0^{\rho} \ln \mathbf{B}_i d\rho' \right] \end{aligned} \quad (2.62a)$$

$$\begin{aligned} &= \sum_i^m N_i \ln(\tilde{\rho} \phi_i^*/\omega_i) \\ &+ N \left\{ r(1 - \tilde{\rho})/\tilde{\rho} - (r - 1) \right. \\ &\left. \times \left[ 1 + \frac{1 - \theta\tilde{\rho}}{\theta\tilde{\rho}} \ln(1 - \theta\tilde{\rho}) \right] \right\}. \end{aligned} \quad (2.62b)$$

Это выражение для энтропии точно такое же, как полученное более громоздкими расчетами [35].

Если координационное число решетки  $z$  становится больше, то  $\theta \rightarrow 0$ , и мы получаем более простое «приближение большого  $z$ », или выражение для энтропии СЛ:

$$-S/k = \sum_i^m N_i \ln(\tilde{\rho} \phi_i^*/\omega_i) + rN(1 - \tilde{\rho}) \ln(1 - \tilde{\rho})/\tilde{\rho}. \quad (2.63)$$

В отсутствие вакансий ( $\tilde{\rho} = 1$ ) или в «несжимаемом» пределе (предел бесконечного давления) получаем приближение Флори:

$$-S/k = \sum_i^m N_i \ln(\phi_i^*/\omega_i) \quad (2.64)$$

Заметим, что энтропия чистого компонента  $i$  составляет  $N_i \ln \omega_i$ .

Воспользовавшись термодинамическим соотношением  $\beta\mu_i = -\partial(S/k)/\partial N_i$   $_{U, V, N_j}$  получаем химический потенциал  $\Phi_X$  (см. выше обсуждение потенциалов  $\Phi_X$  как «избыточных» потенциалов):

$$\beta\mu_i = \ln(\phi_i^*/\omega_i) + 1 - r_i/r \quad (2.65)$$

или в более знакомой форме

$$\beta(\mu_i/\mu_i^0) = \ln \phi_i^* + 1 - r_i/r. \quad (2.66)$$

## В. Конфигурационная энергетика

Потенциальная энергия притяжения возникает от притягивающего взаимодействия ближайших соседей. В общем виде полная энергия решетки дается выражением

$$U = -\frac{z}{2} N_q \sum_i^m \sum_j^m p_{ij} \varepsilon_{ij}, \quad (2.67)$$

где  $\varepsilon_{ij}$  — взаимодействие «мер–мер» между мерами, принадлежащими молекулам  $i$  и  $j$ , а  $p_{ij}$  — парная вероятность (вероятность соединения) несвязанной пары  $(i, j)$ . Абсолютное число несвязанных пар равно  $(z/2)N_q p_{ij}$ . В предположении случайного смешения среднеполевая величина  $p_{ij}$  будет

$$p_{ij} = \frac{(q_i N_i)(q_j N_j)}{N_q^2}, \quad (2.68)$$

так что  $U$  принимает вид

$$U = -\frac{z}{2} N_q \sum_i^m \sum_j^m \left(\frac{q_i N_i}{N_q}\right) \left(\frac{q_j N_j}{N_q}\right) \varepsilon_{ij}. \quad (2.69a)$$

Легко показать, что

$$U = -rN \tilde{\rho} \sum_i^m \sum_j^m \phi_i^* \phi_j^* \varepsilon_{ij}^* (1 - \theta \tilde{\rho}) \equiv -rN \tilde{\rho} \varepsilon^* (1 - \theta \tilde{\rho}), \quad (2.69b)$$

где  $\varepsilon_{ij}^*$  — это  $\varepsilon_{ij}$  в новом масштабе, так что

$$\varepsilon_{ij}^* = \frac{z}{2} \left(\frac{q_i}{r_i}\right) \left(\frac{q_j}{r_j}\right) \varepsilon_{ij} \quad (2.70)$$

и

$$-\varepsilon^* = -\sum_i^m \sum_j^m \phi_i^* \phi_j^* \varepsilon_{ij}^* = -\sum_i^m \phi_i^* \varepsilon_i^* + \sum_{i < j}^m \sum_j^m \phi_i^* \phi_j^* kT \chi_{ij}. \quad (2.71)$$

Здесь  $\chi_{ij}$  — параметр классического взаимодействия



$$\chi_{ij} = (\epsilon_{ii}^* + \epsilon_{jj}^* - 2\epsilon_{ij}^*)/kT. \quad (2.72)$$

Следует заметить, что в большей части литературы  $\epsilon_{ij}^* \equiv (z/2)\epsilon_{ij}$ , а не то, что дается уравнением (2.70). В «приближении большого  $z$ »  $\theta \rightarrow 0$  и  $U$  упрощается до

$$U = -rN\tilde{\rho}\epsilon^*. \quad (2.73)$$

Обратите внимание на то, что хотя  $z \rightarrow \infty$ , произведение  $z\epsilon_{ij}$  остается постоянным.

## Г. Свободная энергия Гельмгольца

Комбинируя уравнения (2.62b) и (2.69b), мы получаем среднеполевую свободную энергию Гельмгольца решеточной жидкости из  $m$  компонентов [21, 22]:

$$\begin{aligned} \beta A/rN = & -\frac{\tilde{\rho}\beta\epsilon^*}{1-\theta\tilde{\rho}} + (1-\tilde{\rho}) \ln(1-\tilde{\rho})/\tilde{\rho} + \sum_i^m \frac{\phi_i^*}{r_i} \ln(\tilde{\rho}\phi_i^*/\omega_i) - \\ & - (1-1/r) \left[ 1 + \frac{(1-\theta\tilde{\rho}) \ln(1-\theta\tilde{\rho})}{\theta\tilde{\rho}} \right]. \end{aligned} \quad (2.74)$$

Имеется два частных случая

1) Модель Санчеса–Лакомба (СЛ) ( $\theta = 0$ ,  $\tilde{\rho} < 1$ ):

$$\beta A/rN = -\tilde{\rho}\beta\epsilon^* + (1-\tilde{\rho}) \ln(1-\tilde{\rho})/\tilde{\rho} + \sum_i^m \frac{\phi_i^*}{r_i} \ln(\tilde{\rho}\phi_i^*/\omega_i). \quad (2.75)$$

2) Модель Флори–Хаггинса (ФХ) ( $\theta = 0$ ,  $\tilde{\rho} = 1$ ):

$$\beta A/rN = -\beta\epsilon^* + \sum_i^m \frac{\phi_i^*}{r_i} \ln(\tilde{\rho}\phi_i^*/\omega_i). \quad (2.76)$$

## Д. Уравнение состояния при притягивающих взаимодействиях

Уравнение состояния можно определить, воспользовавшись обычным термодинамическим соотношением

$$P = - \left. \frac{\partial A}{\partial V} \right|_T = - \frac{1}{V^*} \left. \frac{\partial A}{\partial \tilde{v}} \right|. \quad (2.77)$$

Уравнение состояния, полученное из уравнения (2.74)

$$\tilde{\rho}^2(1-\theta\tilde{\rho})^{-2} + \tilde{P} + \tilde{T}[\ln(1-\tilde{\rho}) - (1-1/r) \ln(1-\theta\tilde{\rho})/\theta] = 0, \quad (2.78)$$

где  $\tilde{T} = kT/\epsilon^*$ , а  $\tilde{P} = Pv_0/\epsilon^*$ ; при этом  $\epsilon^*$ ,  $r$  и  $\theta$  не зависят от состава. При  $\theta \rightarrow 0$  получаем уравнение состояния СЛ

$$\tilde{\rho}^2 + P + T [\ln(1 - \tilde{\rho}) + (1 - 1/r)\tilde{\rho}] = 0. \quad (2.79)$$

Вириальное разложение уравнения (2.78):

$$\frac{PV}{NkT} = r \frac{\tilde{P}\tilde{v}}{\tilde{T}} = 1 + \frac{r}{2} [1 - \theta(1 - 1/r) - 1/\tilde{T}]\tilde{\rho} + \dots \quad (2.80)$$

Параметры уравнения состояния ( $T^*$ ,  $P^*$ ,  $\rho^*$ ) или эквивалентные молекулярные параметры ( $\epsilon^*$ ,  $v_0$  и  $r$ ) можно определить сопоставлением уравнения состояния экспериментальным данным, полученным различными методами. Некоторые из этих параметров для молекулярных жидкостей и полимеров приведены в приложениях А и В для модели СЛ. Базовые соотношения между параметрами следующие:

$$T^* = \epsilon^*/k, \quad P^* = \epsilon^*/v_0, \quad \rho^* = M/rv_0,$$

где  $M$  — молекулярная масса молекулы.

## Е. Химический потенциал при притягивающих взаимодействиях

Свободная энергия Гиббса для решеточной жидкости

$$G = U + PV - TS, \quad (2.81)$$

Для случая  $\theta = 0$  (модель СЛ) она выражается как

$$G = rN \left\{ -\tilde{\rho}\epsilon^* + Pv_0 + kT \left[ (1 - \tilde{\rho}) \ln(1 - \tilde{\rho})/\tilde{\rho} + \sum_{i=1}^m \left( \frac{\phi_i^*}{r_i} \right) \ln \left( \frac{\tilde{\rho}\phi_i^*}{\omega_i} \right) \right] \right\}. \quad (2.82)$$

Химический потенциал чистой решеточной жидкости легко получается из уравнения (2.82), задавая все  $\phi_i^* = 0$ , за исключением одного ( $\mu_0 = G/N$ ):

$$\begin{aligned} \beta\mu_i^0 &= \ln(\tilde{\rho}_i/\omega_i) + r_i[-\tilde{\rho}_i/\tilde{T}_i + \tilde{P}_i\tilde{v}_i/\tilde{T}_i + (1 - \tilde{\rho}_i)\ln(1 - \tilde{\rho}_i)/\tilde{\rho}_i] \\ &= \ln \tilde{\rho}_i - r_i[2\tilde{\rho}_i/\tilde{T}_i + \ln(1 - \tilde{\rho}_i)] + \text{constant}. \end{aligned} \quad (2.83)$$

Отметим, что аддитивная постоянная не влияет ни на фазовое равновесие, ни на уравнение состояния. В смеси химический потенциал  $\mu_i$  задается как [43]

$$\mu_i = \left. \frac{\partial G}{\partial N_i} \right|_{T, P, N_j} = r_i \left[ g + \sum_{j=1}^m (\delta_{ij} - \phi_j^*) \left( \frac{\partial g}{\partial \phi_j^*} \right)_{\bar{v}, \phi'} \right], \quad (2.84)$$

где  $g = G/rN$ ;  $\delta_{ij}$  — обычный символ Кронекера, а нижний индекс  $\phi'$  означает, что производная по  $\phi_i^*$  берется при сохранении всех остальных  $\phi_j^*$  ( $i \neq j$ ) постоянными.

Подставляя уравнение (2.82) в уравнение (2.84), получаем

$$\begin{aligned} \beta\mu_i &= \ln(\tilde{\rho}\phi_i^*/\omega_i) + (1 - r_i/r) \\ &+ r_i\tilde{\rho} \left[ \sum_{j=1}^m \phi_j^* \chi_{ij} - \sum_{i < j}^m \sum_{i < j}^m \phi_i^* \phi_j^* \chi_{ij} \right] \\ &+ r_i[-\tilde{\rho}/\tilde{T}_i + \tilde{P}_i\tilde{v}/\tilde{T}_i + (1 - \tilde{\rho})\ln(1 - \tilde{\rho})/\tilde{\rho}], \end{aligned} \quad (2.85)$$

где  $\tilde{T}_i = T/T_i$ ,  $\tilde{P}_i = P/P_i^*$ .

Для бинарной смеси уравнение (2.85) принимает вид:

$$\begin{aligned} \beta\mu_1 &= \ln(\tilde{\rho}\phi_1^*/\omega_1) + (1 - r_1/r_2)\phi_2^* + r_1\tilde{\rho}\chi(\phi_2^*)^2 \\ &+ r_1[-\tilde{\rho}/\tilde{T}_1 + \tilde{P}_1\tilde{v}/\tilde{T}_1 + (1 - \tilde{\rho})\ln(1 - \tilde{\rho})/\tilde{\rho}], \end{aligned} \quad (2.86)$$

или в явной форме по отношению к давлению:

$$\beta\mu_1 = \ln(\tilde{\rho}\phi_1^*) + r_1[-2\tilde{\rho}/\tilde{T}_1 + (1/\tilde{T}_1 - 1/\tilde{T}_2 + \chi)\tilde{\rho}\phi_2^* - \ln(1 - \tilde{\rho})] + \text{constant}. \quad (2.87)$$

Обратите внимание на то, что уравнение (2.83) получено из уравнения (2.86) при  $\phi_2^* = 0$ .

## V. Модифицированная модель Флори–Хаггинса

В разделе III мы показали, что в отсутствие притягивающих взаимодействий смеси твердых молекул хорошо описываются химическим потенциалом типа Флори–Хаггинса (уравнение 2.37). Этот потенциал ФХ возникает независимо от любого решеточного описания смеси жидкостей, и получается из идеальной трансляционной энтропии смешения. Это очень сильный результат. Он предполагает, что потенциал ФХ можно использовать в качестве опорного потенциала при исследовании влияния притягивающих взаимодействий на химический потенциал.

С этой целью мы рассчитаем обычным способом конфигурационную энергию смешения  $m$  жидкостей, которую можно выразить как

$$\frac{U}{V} = \frac{1}{2} \sum_i^m \sum_j^m \rho_i \rho_j \int u_{ij}(\mathbf{r}) g_{ij}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (2.88)$$

где  $\rho_i$  — средняя плотность мономера компонента  $i$ ;  $u_{ij}(\mathbf{r})$  — парный потенциал мономер–мономер (или ячейка–ячейка) между мономерами (ячейками)  $i$  и  $j$  на век-

торном расстоянии  $\mathbf{r}$ ;  $g_{ij}(\mathbf{r})$  — функция распределения пар « $i$ -й мономер– $j$ -й мономер». Мы приняли, что полная потенциальная энергия может быть выражена как парная сумма взаимодействий мономер–мономер (или ячейка–ячейка). Молекула  $i$  содержит  $n_i$  мономерных единиц, и средняя плотность мономеров определяется как

$$\rho_i = n_i N_i / V. \quad (2.89)$$

Хотя и в относительном виде,  $n_i$  равно степени полимеризации; его нельзя путать с  $r_i$ , определенном в решеточной модели. Мы также примем, что мономеры имеют твердые сердцевинки и взаимодействуют притяжением одного к другому на расстоянии  $\mathbf{r}$  по обратному степенному закону:

$$u_{ij}(\mathbf{r}) = \begin{cases} \infty & r < \sigma_{ij} \\ -u_{ij}^0 (\sigma_{ij}/r)^n & r \geq \sigma_{ij} \end{cases} \quad (2.90)$$

где  $\sigma_{ij}$  — кратчайшее расстояние, на которое могут сблизиться мономеры  $i$  и  $j$ .

Предположением сферической симметрии  $u_{ij}(\mathbf{r})$  ( $r = |\mathbf{r}|$ ) мы полностью пренебрегли тем фактом, что эти мономеры химически связаны с другими мономерами. Это предположение эквивалентно «предположению большого  $z$ » при решеточном расчете энергии. После того как  $u_{ij}(\mathbf{r})$  задан,  $g_{ij}(\mathbf{r})$  определяется из  $u_{ij}(\mathbf{r})$ . Однако мы воспользуемся для  $g_{ij}(\mathbf{r})$  случайным смещением или приближением среднего поля. Тогда  $g(r)$  будет ступенчатой функцией для всех пар  $(i, j)$ :

$$g(r) = \begin{cases} 0 & r < \sigma \\ 1 & r \geq \sigma. \end{cases} \quad (2.91)$$

В этом приближении и при условии, что потенциал притяжения достаточно короткодействующий ( $n > 3$ ), уравнение (2.88) может быть проинтегрировано, что даст

$$\frac{U}{V} = - \sum_i^m \sum_j^m \rho_i \rho_j \varepsilon_{ij} \sigma_{ij}^3, \quad (2.92)$$

где

$$\varepsilon_{ij} = 2\pi u_{ij}^0 / (n-3). \quad (2.93)$$

Это выражение для ван-дер-ваальсовой энергии совместимо с нашим грубым приближением среднего поля. Теперь для плотности мономера  $\rho_i$  имеем

$$\rho_i = N_i n_i / V = (V_i^* / v_i^*) / V \cong \eta_i^0 \phi_i / v_i^*, \quad (2.94)$$

где  $v_i^*$  — объем твердой сердцевинки мономера типа  $i$  ( $V_i^0 = V_i^* / \eta_i^0$ );  $\phi_i$  — объемная доля в предположении аддитивности объема (см. уравнение 2.26). Таким образом, уравнение (2.92) для плотности потенциальной энергии может быть переписано в виде квадратичной формы как функция  $\phi_n$ :

$$\frac{U}{V} = - \sum_i^m \sum_j^m B_{ij} \phi_i \phi_j, \quad (2.95)$$

где  $B_{ij}$  — температурно-зависимая плотность энергии

$$B_{ij} = \tau_i^0 \tau_j^0 \epsilon_{ij} \sigma_{ij} / (v_i^* v_j^*) \quad (2.96)$$

и

$$\Delta U/V = - \sum_i^m \sum_j^m B_{ij} \phi_i \phi_j + \sum_i^m \phi_i B_{ii} = \sum_{i < j}^m \sum_{i < j}^m \Delta B_{ij} \phi_i \phi_j, \quad (2.97)$$

где

$$\Delta B_{ij} \equiv B_{ii} + B_{jj} - 2B_{ij}. \quad (2.98)$$

Комбинация этой плотности энергии с выражением энтропии Флори–Хаггинса (уравнение (2.20)) дает выражение, широко распространенное в литературе по термодинамике полимерных растворов (уравнения (3.1) и (3.2)).

Это функциональное выражение для свободной энергии имеет серьезное теоретическое обоснование, независимое от решеточной модели. Также можно видеть, что параметр  $B_{ij}$  является просто энергией сцепления или квадратом параметра растворимости  $\delta$ :

$$CED_i \equiv U_i/V_i^0 = B_{ii} = \delta_i^2. \quad (2.99)$$

Воспользовавшись обычным приближением

$$B_{ij} = \sqrt{B_{ii} B_{jj}}, \quad (2.100)$$

мы получаем из уравнения (2.98) знакомое выражение

$$\Delta B_{ij} = (\delta_i - \delta_j)^2. \quad (2.101)$$

Как было упомянуто во вступлении, модель ФХ в этом частном виде является очень полезной — более полезной, чем обычно считается. Свободная энергия ФХ получается комбинированием уравнений (2.20) и (2.97) (при допущении простой аддитивности объемов при смешении), а именно

$$\Delta G_{FH} = V \sum_{i < j}^m \sum_{i < j}^m \Delta B_{ij} \phi_i \phi_j + kT \sum_i^m N_i \ln \phi_i, \quad (2.102)$$

и

$$\Delta G_{FH}/V = \sum_{i < j}^m \sum_{i < j}^m \Delta B_{ij} \phi_i \phi_j + kT \sum_i^m \frac{\rho_i \ln \phi_i}{n_i}, \quad (2.103)$$

где  $\rho_i$  — плотность мономеров (количество мономеров в единице объема);  $n_i$  — число мономеров (степень полимеризации) в полимере типа  $i$ .

Напомним, что объемные доли  $\phi_i$  определены уравнением (2.26). В уравнении (2.23) нет неоднозначности, поскольку  $N_i/V = \rho/n_i$  не зависит от того, как молекула разделена на мономеры (или ячейки взаимодействия притяжения). Заметим

также, что эта форма свободной энергии не связана с несжимаемой системой. Все величины зависят от температуры и давления,  $\Delta B$  в большей степени, чем  $\phi$ . Имеется одно важное предостережение: если какой-то компонент — газ, то это уравнение не будет хорошо работать, поскольку мы предполагали простую аддитивность объемов в смеси. Если все компоненты при данной температуре и давлении — жидкости, то эта свободная энергия должна быть адекватным приближением.

Соответствующий химический потенциал для бинарной смеси (ср. с уравнением 2.37):

$$\beta\Delta\mu_1 = \ln \phi_1 + (1 - v_1^0/v_2^0)\phi_2 + v_1^0\beta\Delta B\phi_2^2, \quad (2.104)$$

где  $v_i^0$  — молярные объемы (жидкости) при данной температуре и давлении.

Вновь отсутствует какая-либо неоднозначность в любой из величин, используемых в уравнении. Нужно подчеркнуть, что уравнение (2.104) было получено без использования решеточного описания жидкости. Более того, компьютерное моделирование множества смесей из твердых молекул показывает, что потенциал ФХ — это точное описание химического потенциала в отсутствие притягивающих взаимодействий (рис. 2.9 и 2.10). Добавка члена  $v_i^0\Delta B\phi_2^2$  в потенциал ФХ является оценкой среднего поля влияния притягивающих взаимодействий на химический потенциал.

## VI. Другие модели полимерных смесей

### A. SAFT

Статистическая теория ассоциированных жидкостей (*Statistical Associating Fluid Theory, SAFT*) — это модель уравнения состояния, развитая на основе теории возмущений Вертхайма и результатов компьютерного моделирования. Уравнение состояния начинается с набора связанных сфер Леннарда–Джонса (ЛД), которые коалесцируют в цепь. Для чистой жидкости взаимодействие сфер ЛД может быть представлено через пять параметров: два параметра взаимодействия ЛД; размерный параметр (мера длины цепи) и два параметра ассоциации [44]. Для многих рассматриваемых систем (например, углеводородов) параметрами ассоциации пренебрегают. Эти ассоциативные члены могут относиться к водородным связям в жидкостях и к другим специфическим взаимодействиям.

Имеется несколько уравнений состояния SAFT [45, 46], каждое из которых основано на несколько отличном рассмотрении набора сфер ЛД. Уравнение состояния SAFT представляет остаточную свободную энергию Гельмгольца системы как функцию температуры и плотности системы. Все прочие термодинамические свойства могут быть рассчитаны из этой функции энергии. Остаточная энергия Гельмгольца может быть разбита на три части:

$$a^R = a^{seg} + a^{chain} + a^{assoc}. \quad (2.105)$$

Сегментальная энергия Гельмгольца является комбинацией опорной жидкости из твердых сфер, которая использует уравнение твердых сфер, предложенное Карнаном и Старлингом [47]. Дисперсионный член ЛД также включен в сегментальную энергию. Каждая версия *SAFT* отличается интерпретацией этого члена. Дисперсионный член, как правило, подгоняется к данным моделирования ЛД.

Цепной и ассоциативный члены раскрыты в оригинальной работе [46]; полное описание см. в ссылках работы [47]. Цепной член — это поправка в свободную энергию, которая возникает при коалесценции частиц ЛД с образованием цепной молекулы определенной архитектуры. Однако между линейными и разветвленными цепями различия не возникают; такое различие невозможно распознать.

Чтобы распространить *SAFT* на жидкости, для параметров ЛД и размерного параметра должны быть введены правила смешения. Ассоциативные члены уникальны для каждого специфического взаимодействия. Ячейки со специфической связью между двумя жидкостями можно легко введены. В дополнение к этим правилам смешения обычно используется параметр бинарного взаимодействия, который служит подгоночным параметром к фактическим данным. Правила смешения для этих параметров выведены в работе [48].

Параметры *SAFT* имеют ясный физический смысл и позволяют рассчитать параметры уравнения состояния. Знание параметров *SAFT* дает возможность строительства «псевдокомпонентов». *SAFT* с правильно выбранными псевдокомпонентами использовалась для предсказания точку помутнения [49] и для моделирования экстракции в сверхкритических жидкостях [50].

Недостатком формализма *SAFT* является то, что химические потенциалы крайне усложнены [47] и использовать их непросто. Химические потенциалы *SAFT* не обладают функциональной формой ФХ. Хотя *SAFT* дает очень точные уравнения состояния для отдельных компонентов, этой теории еще предстоит доказать, что эта точность трансформируется в лучшее описание свойств смесей.

## Б. PRISM

Модель полимера как ансамбля взаимодействующих ячеек (*Polymer Reference Interaction Site Model, PRISM*) [51] позволяет учесть некоторые детали строения полимера. Каждый полимер обладает определенным структурным фактором, который можно рассчитать. В этом смысле *PRISM* является уникальной моделью, поскольку позволяет взять в расчет структурные особенности полимера. Модель использует серию парных интегральных уравнений для решения задачи определения функции радиального распределения всех возможных пар ячейка–ячейка. Чтобы решить эти интегральные уравнения, необходимы определенные замыкающие отношения. Такие граничные условия являются функциями, определяющими как взаимодействия влияют на функцию радиального распределения. Замыкающие отношения обычно относятся только к отталкивающим взаимодействиям, поскольку именно эти взаимодействия рассматриваются как фактор, контролирующий строение полимера. Считается, что силы притяжения между ячейками цепи могут быть учтены в рамках теории возмущений, и они являются поправками

ми первого порядка в теории. С помощью этой теории можно рассчитать структурный фактор и посмотреть, как взаиморастворимость смеси будет зависеть от незначительных структурных различий. Единственной другой моделью, которая способна учесть малые структурные отличия, является модель решеточного кластера Фрида с сотр. [54].

*PRISM* применима к любому уровню детализации полимерной цепи, начиная от представления каждого атома цепи, и до рассмотрения цепи как гауссовой спирали. Для модели гауссовой спирали уравнения *PRISM* решаются аналитически. Это решение дает единственную картину строения цепей. Другие, более реалистичные модели, могут включать стереорегулярность цепи, жесткость цепи и присутствие боковых групп. Задача исследователей, работающих с моделью *PRISM*, — с помощью приближенных моделей цепи имитировать более реалистичные атомные модели. Упрощенные модели не требуют меньшего компьютерного расчета, но дают возможность учесть существенные детали строения полимера.

Уравнение состояния можно получить непосредственно из функций радиального распределения, рассчитанных на основе *PRISM* или из интеграла структурного фактора в зависимости от давления. Однако в применении этих функций радиального распределения к данным уравнения состояния имеются некоторые технические трудности. Различные подходы к уравнению состояния дают различные результаты из-за проблем с термодинамической согласованностью. Например, некоторые из указанных трудностей для полиэтилена, уравнение состояния которого хорошо исследовано, рассмотрены подробно в [52]. Подводя итог, можно сказать, что уравнения состояния, определенные из формализма *PRISM*, гораздо слабее таковых, полученных другими методами [39, 53].

Одной из сильных сторон *PRISM* в смысле возможностей предсказания является способность работать с полимерными смесями. Параметры растворимости полимеров можно рассчитать непосредственно из функций радиального распределения, интегрируя произведения функции энергии пара-пара на функцию радиального распределения. Единственным приближением здесь является то, что функция радиального распределения не испытывает заметного влияния со стороны притягивающих взаимодействий. Другие проблемы, связанные с трудностью плотной упаковки цепи в смешанном состоянии, можно исследовать детально с помощью *PRISM*.

*PRISM* также может быть применена к полимерам с большими различиями в архитектуре. Блок-сополимеры, звездообразные полимеры и циклические полимеры также могут быть описаны с помощью *PRISM*. Данная модель способна описывать строение полимера с изменяющейся стереохимией или изменяющейся жесткостью. В этой гибкости заключена ее сила. *PRISM* может следить за относительной упаковкой цепей в расплавленном состоянии. Также сильной стороной *PRISM* является способность применять различные приближения для цепей. В качестве первичных представлений о структуре могут быть модели грубых зерен. Также в конкретных случаях могут применяться более тонкие модели. Кроме того, *PRISM* достаточно хорошо адаптирует данные компьютерного моделирования (структурные факторы) конкретных моделей. Единственный разрыв, который необходимо преодолеть, это



сложность компьютерных расчетов, требующих упрощения при сохранении хорошего приближения к описанию реальных полимерных цепей. Недавно появился обстоятельный обзор модели *PRISM* [51].

## В. *LCT*

Теория решеточных кластеров (*Lattice Cluster Theory, LCT*) является развитием решеточной модели ФХ, но в отличие от последней, *LCT* способна различать детали строения полимера [56]. Например, разветвленный полимер здесь можно отличить от линейного полимера, что невозможно сделать в рамках оригинальной формулировки решеточной модели ФХ. *LCT* развивает более высокий уровень решеточной модели, который включает вклад в термодинамические свойства от упаковки и индуцированных локальных корреляций. В результате традиционное  $\chi$ -взаимодействие, которое в модели ФХ строго энергетическое, получает в *LCT* энтропийный компонент. Этот упаковочный или корреляционный энтропийный вклад является добавкой к вкладам уравнения состояния в параметр взаимодействия. Модель может быть развита в «сжимаемой» (допускаются вакансии) или «несжимаемом» виде.

*LCT* дает решение для решеточной модели, выходящее за рамки традиционного расчета ФХ путем разложения свободной энергии в двойной степенной ряд по  $1/z$  и  $\epsilon_{ij}/kT$ , как раньше, где  $z$  — координационное число решетки, а  $\epsilon_{ij}$  — энергия взаимодействия между мерами  $i$  и  $j$ . Члены разложения ограничиваются вторым порядком энергий взаимодействия. Выражение *LCT* для свободной энергии содержит поправки к выражению свободной энергии в модели ФХ в виде полиномиального выражения во фракциях ячеек. Полиномиальные коэффициенты зависят от строения полимера. В модель также может быть введена жесткость цепи через энергию изгиба. Например, в кубической решетке перпендикулярная связь требует больше энергии, чем прямая связь.

Преимущество *LCT* состоит в том, что она может быть использована для систематического исследования влияния деталей строения на взаиморастворимость полимерных смесей. Недавно она была применена для исследования взаиморастворимости полипропилена и полипропилена типа «голова-к-голове» с другими полиолефинами [57]. Взаиморастворимость этих систем значительно различается, и *LCT* была успешно использована для объяснения этих различий.

## VII. Заключение

Цель этой главы состояла в том, чтобы унифицировать предмет термодинамики полимерного раствора в комбинации некоторых старых результатов с новыми данными. В разделе II мы рассмотрели термодинамические аргументы, которые показывают, что явления типа НКТР всегда сочетаются с неблагоприятными энтропийными вкладами в смешение. Основная причина этого заключается в конечной сжимаемости смеси, также называемой эффектом сжимаемости или эффектом

уравнения состояния (рис. 2.3). Эффекты сжимаемости имеют большое значение для полимерных смесей. Во всех известных взаиморастворимых смесях при нагревании наблюдается поведение НКТР, показывая что термическое разложение является не первым разрушающим эффектом.

В разделе III представлен современный подход к термодинамике растворов (по Вайдому [38]), который оказывается очень сильным. Было показано, что идеальный трансляционный вклад в химический потенциал всегда имеет функциональную форму  $\Phi X$  для *всех типов* молекул, то есть как для цепных, так и для малых, сферических молекул. Это очень сильный результат. Более того, компьютерное моделирование показало, что для изотермоизобарического смешения твердых молекул, включая короткие цепные молекулы, правильно определенный химический потенциал  $\Phi X$  (уравнение 2.37) правильно описывает термодинамику смешения (рис. 2.8–2.10).

В разделе IV мы показали, как модель решеточной жидкости, которая является обобщением классической и «несжимаемой» моделей  $\Phi X$ , может быть получена из приближения вероятности вставки, описанного в разделе III. Эта модель приводит не только к обычным уравнениям химического потенциала и энтропии смешения, но также дает новые (но эквивалентные) формы химического потенциала, неявные относительно давления (уравнения 2.52, 2.60 и 2.87). Эти неявные относительно давления функциональные формы проще явных (относительно давления) форм и они могут оказаться более полезными в некоторых приложениях. Также было показано, что при некоторых приближениях эти общие уравнения сводятся к  $\Phi X$  к уравнениям решеточной жидкости и классическим уравнениям  $\Phi X$ . Таким образом, в разделе представлен достаточно полный обзор результатов действия модели  $\Phi X$ , выведенных из аргументов современной статистической механики.

В разделе V модель  $\Phi X$  пересматривается в свете того, что мы получили в разделе III. Конфигурационная энергия среднего поля многокомпонентной смеси была рассчитана без использования решетки, и она была добавлена к идеальной трансляционной энергии смешения (уравнение 2.102). Эта свободная энергия напоминает классическую свободную энергию  $\Phi X$ , но при этом не использует описание жидкости в терминах решеточной модели. В отличие от оригинальной версии модели  $\Phi X$ , все параметры имеют однозначную физическую интерпретацию. Показано, что соответствующий химический потенциал (уравнение 2.104) имеет серьезное теоретическое основание.

В разделе VI кратко рассмотрены модели *PRISM*, *LCT* и *SAFT*. Модель *SAFT* пока нельзя применить к полимерным смесям, но она включена в рассмотрение, поскольку это модель уравнения состояния, которая использует наиболее точные уравнения состояния для смежных сферических, твердых, цепных молекул. Однако еще необходимо проверить, станет ли это аккуратное представление свойств уравнения состояния супермоделью смесей. Модель *PRISM* является уникальной. Она дает возможность исследовать влияние незначительных особенностей строения на смешимость. Модель *LCT* также обладает такой способностью, но присущее ее решеточное описание природы менее реалистично.

## VIII. Литература

1. I. Prigogine and V. Mathot, *J. Chem. Phys.*, 20, 49 (1952).
2. I. Prigogine, N. Trappeniers, and V. Mathot, *Discuss. Faraday Soc.*, 15, 93 (1953).
3. I. Prigogine (with the collaboration of V. Mathot and A. Bellemans), *The Molecular Theory of Solutions*, North Holland Publishing Co., Amsterdam, 1957.
4. D. Patterson, *J. Poly. Sci. Pt. C*, 16, 3379 (1968).
5. D. Patterson and G. Delmas, *Trans. Faraday Soc.*, 65, 708 (1969).
6. J.-M. Bardin and D. Patterson, *Polymer*, 10, 247 (1969).
7. D. Patterson, *Macromolecules*, 2, 672 (1969).
8. D. Patterson and G. Delmas, *Discuss. Faraday Soc.*, 49, 98 (1970).
9. J. Biros, L. Zeman, and D. Patterson, *Macromolecules*, 4, 30 (1971).
10. P.J. Flory, R.A. Orwoll, and A. Vrij, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 3515 (1964).
11. P.J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, 87, 1833 (1965).
12. B.E. Eichinger and P.J. Flory, *Trans. Faraday Soc.*, 64, 2035 (1968).
13. P.J. Flory, *Discuss. Faraday Soc.*, 49, 7 (1970).
14. V.S. Nanda and R. Simha, *J. Phys. Chem.*, 68, 3158 (1964).
15. R. Simha and T. Somcynsky, *Macromolecules*, 2, 342 (1969).
16. T. Nose, *Polymer J.*, 2, 124 (1971); T. Nose, *Polymer J.*, 2, 196 (1971).
17. S. Beret and J.M. Prausnitz, *Macromolecules*, 8, 878 (1975).
18. I.C. Sanchez and R.H. Lacombe, *J. Phys. Chem.*, 80, 2352 (1976).
19. I.C. Sanchez and R.H. Lacombe, *J. Polym. Sci., Polym. Lett. Ed.*, 15, 71 (1977).
20. L.A. Kleintjens and R. Koningsveld, *Colloid Polym. Sci.*, 258, 711 (1980).
21. M. Costas and B.C. Sanctuary, *J. Phys. Chem.*, 85, 3153 (1981).
22. C. Panayiotou and J.H. Vera, *Polymer J.*, 14, 681 (1982).
23. G.T. Dee and D.J. Walsh, *Macromolecules*, 21, 811 (1988).
24. E. Nies and A. Stroecks, *Macromolecules*, 23, 4088 (1990).
25. S.K. Kumar, U.W. Suter, and R.C. Reid, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 26, 2532 (1987).
26. R.H. Lacombe and I.C. Sanchez, *J. Phys. Chem.*, 80, 2568 (1976).
27. I.C. Sanchez and R.H. Lacombe, *Macromolecules*, 11, 1145 (1978).
28. L.A. Kleintjens, *Fluid Phase Equilib.*, 10, 183 (1983).
29. E.J. Beckman, R. Koningsveld, and R.S. Porter, *Macromolecules*, 23, 2321 (1990).
30. R.K. Jain and R. Simha, *Macromolecules*, 17, 2663 (1984).
31. A. Stroecks and E. Nies, *Macromolecules*, 23, 4092 (1990).
32. T. Ougizawa, G.T. Gee, and D.J. Walsh, *Macromolecules*, 24, 3834 (1991).
33. P.I. Freeman and J.S. Rowlinson, *Polymer*, 1, 20 (1960).
34. I.C. Sanchez, *Polymer Compatibility and Incompatibility: Principles and Practices*, MMI Press Symp. Ser., Vol. 2, K. Sole (ed.), Harwood Acad. Publ., New York, 1982, p. 59.
35. I.C. Sanchez and C.G. Panayiotou, *Models for Thermodynamic and Phase Equilibria Calculations*, S.I. Sandler (ed.), Marcel Dekker, Inc., New York, 1994, Ch. 3.
36. P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, NY, 1953.
37. M.L. Huggins, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 43, 9 (1942).
38. B. Widom, *J. Chem. Phys.*, 39, 2808 (1963); B. Widom, *J. Phys. Chem.*, 86, 869 (1982).
39. K.G. Honnell and C.K. Hall, *J. Chem. Phys.*, 95, 4481 (1991).

40. K.M. Kirmse, «Monte Carlo Simulations of Pure Chain Fluids and Chain Fluid Mixtures», Ph.D. Dissertation, University of Texas, 1995.
41. R.B.S. Oakeshott and S.F. Edwards, *Physica A*, 202, 482 (1994).
42. J. Curro and K. Schweizer, *Macromolecules*, 23, 1402 (1990).
43. I.C. Sanchez, *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, Vol. XI, Academic Press, New York, 1992, p. 1.
44. S.H. Huang and M. Radosz, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, 2284 (1990).
45. T. Kraska and K.E. Gubbins, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 35, 4727 (1996).
46. D. Ghonasgi and W.G. Chapman, *J. Chem. Phys.*, 100, 6633 (1994).
47. W.G. Chapman, K.E. Gubbins, G. Jackson, and M. Radosz, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 29, 1709 (1990).
48. S.H. Huang and M. Radosz, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 1996 (1991).
49. S.J. Han, C.J. Gregg, and M. Radosz, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 5520 (1997).
50. B. Folie, *AIChEJ.*, 42, 3466 (1996).
51. K.S. Schweizer and J.G. Curro, *Adv. Chem. Phys.*, XCVIII, 1 (1997) (and references therein).
52. A. Yethiraj, J.G. Curro, K.S. Schweizer, J.D. McCoy, and K.G. Honnell, *Macromolecules*, 26, 2655 (1993).
53. R. Dickman and C.K. Hall, *J. Chem. Phys.*, 85, 4108 (1986).
54. D.S. Pope, I.C. Sanchez, W.J. Koros, and G.K. Flemming, *Macromolecules*, 24, 1779 (1991).
55. W.-C. Hu, «Monte Carlo Simulations of Model Molecular and Polymer Fluids», Ph.D. Dissertation, University of Texas, 1994.
56. K.F. Freed and J. Dudowicz, *Modern Trends in Polymer Science*, 3, 248 (1995) (and references therein).
57. K.F. Freed, J. Dudowicz, and K.W. Forman, *J. Chem. Phys.*, 108, 7881 (1998).

## Приложения:

### Приложение А: Параметры уравнения состояния решеточной жидкости для молекулярных жидкостей

Жидкость	$T^*$ (K)	$P^*$ (МПа)	$\rho^*$ (кг/м <sup>3</sup> )	$r$
метан	224	248	500	4,26
этан	315	327	640	5,87
пропан	371	313	690	6,50
бутан	403	322	736	7,59
пентан	441	310	755	8,09
гексан	476	298	775	8,37
гептан	487	309	800	9,57
октан	502	308	815	10,34
нонан	517	307	828	11,06

## Продолжение прилож. А

Жидкость	$T^*$ (K)	$P^*$ (МПа)	$\rho^*$ (кг/м <sup>3</sup> )	$r$
декан	530	304	837	11,75
ундекан	542	303	846	12,40
додекан	552	301	854	13,06
$n\text{-C}_{13}\text{H}_{28}$	560	299	858	13,79
$n\text{-C}_{14}\text{H}_{30}$	570	296	864	14,36
$n\text{-C}_{17}\text{H}_{36}$	596	287	880	15,83
изобутан	398	288	720	7,03
изопентан	424	308	765	8,24
неопентан	415	265	744	7,47
2,2-диметилбутан	455	275	773	8,10
2,3-диметилбутан	463	289	781	8,29
циклопентан	491	388	867	7,68
циклогексан	497	383	902	8,65
циклогептан*	529	373	907	9,19
циклооктан*	531	378	930	10,33
циклогексен*	517	391	917	8,14
бензол	523	444	994	8,02
толуол	543	402	966	8,50
этилбензол*	537	403	965	9,94
п-ксилол	561	381	949	9,14
м-ксилол	560	385	952	9,21
о-ксилол	571	394	965	9,14
хлорметан*	448	460	1125	5,53
дихлорметан	487	559	1538	7,64
хлороформ	512	456	1688	7,58
четырёххлористый углерод	535	381	1788	7,36
1-хлорбутан*	487	395	1022	8,84
1,1-дихлорэтан*	487	454	1359	8,14
1,2-дихлорэтан*	514	531	1408	8,72
1,1,1-трихлорэтан	516	378	1518	7,74
1,1-дихлорэтилен	488	512	1722	7,10
трихлорэтилен*	537	443	1634	7,98
фторбензол	527	422	1150	8,05
хлорбензол	585	437	1206	8,38
бромбензол	608	454	1620	8,73
ацетон	484	533	917	8,40
2-бутанон	513	447	913	8,28
диэтилэфир	431	363	870	8,62
тетрагидрофуран*	498	479	1019	8,18
1,4-диоксан*	519	536	1163	9,42
этилформиат	466	496	1076	8,82
метилацетат*	468	517	1094	9,01
этилацетат	468	458	1052	9,87

Окончание прилож. А

Жидкость	$T^*$ (K)	$P^*$ (МПа)	$\rho^*$ (кг/м <sup>3</sup> )	$r$
пропилацетат*	521	384	998	9,07
бутилацетат	498	394	1003	11,03
диоксид углерода	283	659	1620	7,60
дисульфид углерода	567	516	1398	5,95
этилен	278	340	668	6,19
азот	129	196	945	5,41
кислород*	167,5	213,5	991	4,95

\* Параметры этих жидкостей определялись по скрытой теплоте испарения, давлению пара и плотности жидкости – все при заданной температуре (как правило, близкой к температуре кипения); подробнее см. в Приложении 2 [27]. параметры остальных жидкостей взяты из [18, 54], где применялись различные оценочные методы.

## Приложение Б: Параметры уравнения состояния решеточной жидкости для полимерных жидкостей

Полимерная жидкость	$T^*$ (K)	$P^*$ (МПа)	$\rho^*$ (кг/м <sup>3</sup> )	Температурный диапазон (K)	Максимальное давление (МПа)
полиэтилен (линейный)	649	425	904	426–473	100
полиэтилен (разветвленный)	673	359	887	408–471	100
	726	371	874	418–488	20
полипропилен	771	281	852	473–553	20
полиизобутилен	643	354	974	326–383	100
поли-1-бутен	730	318	880	423–503	20
поли-1,4-цисбутадиен	522	424	990	277–318	100
поли-4-метил-1-пентен	778	255	834	513–583	20
полистирол (атактический)	735	357	1105	388–468	200
	751	397	1109	423–473	50
	810	373	1092	493–543	50
поли-о-метилстирол	768	378	1079	412–471	160
поливинилацетат	590	509	1283	308–373	80
	627	505	1265	373	0
полиметилметакрилат	696	503	1269	397–432	200
	728	503	1260	423–473	50
	742	509	1256	493–543	50
полиэтилметакрилат	659	430	1190	319–377	50
поли-н-бутилметакрилат	627	431	1125	307–473	200
полициклогексилметакрилат	697	426	1178	396–472	200
полиэтиленоксид	661	490	1175	361–497	60
	668	453	1170	373	0
поли-2,6-диметилфениленоксид	739	517	1161	493–533	0
поливинилметилэфир	657	353	1100	400	0

Окончание прилож. Б

Полимерная жидкость	$T^*$ (K)	$P^*$ (МПа)	$\rho^*$ (кг/м <sup>3</sup> )	Температурный диапазон (K)	Максимальное давление (МПа)
политетрагидрофуран	626 660	386 403	1043 1029	335–440 373	80 0
поликарбонаты					
бисфенол-А	802	496	1276	493–553	50
тетраметилбисфенол-А	729	440	1185	493–543	50
гексафторбисфенол-А	723	433	1612	493–553	50
бисфенолхлорал	802	524	1480	493–553	50
полиэтилентерефталат	830	641	1361	543–615	0
полиметилакрилат	604 665	514 542	1263 1233	320–490 373	200 0
полиэтилакрилат	576	443	1217	320–490	200
поли-ε-капролактон	708 671	388 443	1127 1143	373 373–428	0 50
	736	421	1113	493–553	50
полиакрилонитрил	853	536	1230	423–473	50
поливинилхлорид	721 729	413 530	1464 1461	373–423 373	100 0
полихлоропрен	691	393	1284	373	0
полиэпихлоргидрин	653 707	459 449	1477 1421	333–413 373	100 0
полидиметилсилоксан	476	302	1104	298–343	100
полисульфон	876 866	595 603	1289 1294	533–613 458–643	20 0
политетрафторэтилен	618	371	2248	603–743	20

\* Ссылки на использованные для построения таблицы данные можно найти в [35].

# 3. Приближение среднего поля для оценки взаимодействий полимер–полимер

Дж.Д. Мерфилд, Д.Р. Пол

## I. Введение

В этой главе рассматривается концепция и оценка взаимодействий полимер–полимер на основе приближения среднего поля, которое было развито для анализа смесей полимеров с не слишком высоким специфическим взаимодействием. Это приближение противоположно тому, что будет рассмотрено в главе 4, в которой используется формализм для полимеров с более высокими специфическими взаимодействиями. Эти две главы взаимно дополняют друг друга, несмотря на то, что имеют дело с различными режимами взаимодействия полимеров. Настоящая глава включает обзор модели бинарных взаимодействий в исторической перспективе, а также подробно описывает развитие модели в рамках классической термодинамики. Далее рассматриваются ситуации, в которых имеет смысл использовать приближения среднего поля в модели парных взаимодействий, и показывается, каким образом эти приближения могут быть применены для определения энергий взаимодействия исходя из фазового состояния смесей. Этот подход иллюстрируется примерами полимерных систем, для которых теория была успешно реализована при описании или предсказании фазовых диаграмм. Наконец, в главе резюмируются результаты, опубликованные в литературе, непосредственно относящейся к проблеме, а также таблицы энергий бинарных взаимодействий.

В целом модель бинарных взаимодействий является вычислительной процедурой, которая отслеживает различные взаимодействия, имеющие место в смесях с сополимерами. Она делает это путем снижения уровня взаимодействий до повторяющейся единицы или структурного сегмента, и рассматривает парные взаимодействия, которые могут возникать между различными полимерами (межмолекулярные) или внутри сополимера (внутримолекулярные). Упрощаю-



щие допущения, которые обусловили успех этой модели, следует рассматривать как ограничения для ее использования. Будет показано, как эти допущения вводятся в модель при ее формулировании, но прежде всего будет полезно осветить основные принципы модели. Главное — это то, что модель основана на идее о том, что полимерные взаимодействия могут быть представлены в терминах взаимодействий, существующих между повторяющимися единицами. Энергии этих бинарных взаимодействий выступают в роли блоков, из которых может быть теоретически построена энергетика системы любых сополимерных смесей. В этом приближении неявно предполагается, что взаимодействие данного сегмента не должно испытывать влияния соседних сегментов, с которыми первый сегмент ковалентно связан. Кроме того, поскольку модель при определении вероятности парных взаимодействий основывается на статистике приближения среднего поля, что является упрощением, то необходимо принять допущение случайного смешения. Это допущение требует, чтобы сополимеры были сами по себе относительно хаотичны в отношении распределения типов сегментов вдоль своих цепных структур. Грубо говоря, использование приближения среднего поля исключает специфические взаимодействия, такие как водородная связь, которые могут создать пространственное упорядочение или выделенное направление, что нарушит случайное смешение; однако множество таких систем моделировалось в рамках этого простого формализма. Таким образом, в этих допущениях имеется определенная свобода, которая позволяет модели «переваривать» некоторое несоответствие. Мы покажем, что для многих полимерных систем эти допущения вполне разумны.

## II. Термодинамические критерии взаиморастворимости смесей

Свободная энергия Гиббса для смешения единицы объема монодисперсных полимеров А и В дается классическим выражением:

$$\Delta g_{mix} = B\phi_A\phi_B + RT \left[ \frac{\rho_A \phi_A \ln \phi_A}{M_A} + \frac{\rho_B \phi_B \ln \phi_B}{M_B} \right] \quad (3.1)$$

где  $B$  — плотность энергии бинарного взаимодействия;  $R$  — газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура;  $\rho_i$ ,  $\phi_i$  и  $M_i$  — соответственно, плотность, объемная доля и молекулярный вес компонента  $i$ . Это уравнение объединяет теплоту смешения типа Гильдебранд–Скэтчарда–ван Лаара (первый член с правой стороны формулы) с выражением для комбинаториальной энтропии смешения по Флори и Хаггину (член в квадратных скобках);  $B$  — избыточная свободная энергия, в которой объединены теплота смешения и другие некомбинатормальные эффекты.

В качестве альтернативной терминологии можно вместо  $B$  использовать параметр  $\chi$ ; они связаны между собой соотношением

$$\chi = \frac{BV_{ref}}{RT}, \quad (3.2)$$

где  $V_{ref}$  — объем давления, за который обычно принимается молярный объем одной повторяющейся единицы в системе. Однако  $\chi$  не очень хорошо подходит для характеристического параметра, потому что его величина зависит от произвольно (и не всегда однозначно) определенного  $V_{ref}$ . Поэтому настоятельно рекомендуется использовать параметр  $B$ , который Флори полагал иногда предпочтительным при рассмотрении гетерогенных полимеров [3].

Для равновесной взаиморастворимости полимерной смеси  $\Delta g_{mix}$  должна быть отрицательной и для стабильности ее вторая производная по составу должна быть положительной. Выражение для условий спинодали может быть выведено из уравнения (3.1), если принять, что  $B$  не является функцией состава:

$$\frac{d^2 \Delta g_{mix}}{d\phi_1^2} = RT \left[ \frac{\rho_A}{\phi_A M_A} + \frac{\rho_B}{\phi_B M_B} \right] - 2B = 0. \quad (3.3)$$

Из этого результата понятно, что комбинаториальная энтропия всегда благоприятствует смешению, но ее вклад уменьшается с увеличением длины полимерной цепи, и потому пренебрежимо мал при молекулярных массах, характерных для промышленных полимеров. В результате взаиморастворимость сильно зависит от энергетики смешения, задаваемой параметром взаимодействия  $B$ ; экзотермические взаимодействия ведут к взаиморастворимости, тогда как эндотермические взаимодействия, как правило, вызывают взаимную нерастворимость.

Далее, важный результат получается, когда уравнение (3.1) используется при критических условиях по температуре и составу смеси, и третья производная  $\Delta g_{mix}$  по составу смеси равно нулю. При этих условиях баланс между энергетическим и энтропийным вкладами на фазовой границе выражается через  $B_{critical}$ :

$$B_{critical} = \frac{RT}{2} \left( \sqrt{\frac{\rho_A}{(\bar{M}_w)_A}} + \sqrt{\frac{\rho_B}{(\bar{M}_w)_B}} \right)^2, \quad (3.4)$$

где  $(\bar{M}_w)_i$  — средневесовой молекулярный вес [4, 5]; для взаиморастворимости общий энергетический вклад в смешение,  $B$ , должен быть меньше (то есть быть более благоприятным), чем  $B_{critical}$ .

Представленная выше теория может предсказать наличие фазовых границ типа ВКТР, если ввести температурную зависимость в энергию взаимодействия  $B$ . Однако большинство полимерных смесей демонстрируют поведение НКТР. Теории, учитывающие уравнение состояния, учитывают и сжимаемость полимерных смесей, и могут предсказать фазовое разделение типа НКТР. Здесь приводится краткое изложение теории решеточной жидкости Санчеса и Лакомба. Более подробное описание и обзор ее применения для полимерных смесей можно найти в главе 2 или в литературе [6–8]. Уравнение состояния Санчеса–Лакомба представляется как:

$$\tilde{\rho}^2 + \tilde{P} + \tilde{T} \left[ \ln(1 - \tilde{\rho}) + \left( 1 - \frac{1}{r} \tilde{\rho} \right) \right] = 0, \quad (3.5)$$

где использованы приведенные переменные  $\tilde{P} = P/P^*$ ,  $\tilde{T} = T/T^*$ ,  $\tilde{\rho} = \rho/\rho^* = v/v^*$ , где  $P$  и  $v$  — давление и удельный объем; а  $r$  — длина цепи:

$$r = \frac{MP^*}{kT^*\rho^*} = \frac{M}{v^*\rho^*}. \quad (3.6)$$

Переменные со звездочкой обозначают характеристические параметры уравнения состояния по правилам смешения, предложенным Санчесом и Лакомбом [6]. Условие спинодали выводится как

$$\frac{d^2g}{d\phi_1^2} = RT \frac{1}{2} \left[ \frac{1}{r_1\phi_1} + \frac{1}{r_2\phi_2} \right] - \tilde{\rho} \left[ \frac{\Delta P^* v^*}{kT} + \frac{1}{2} \Psi^2 \tilde{T} P^* \beta \right] = 0, \quad (3.7)$$

где  $\Psi$  — безразмерная функция, рассматриваемая в другом месте;  $\beta$  — изотермическая сжимаемость [6]; чистая плотность энергии взаимодействия,  $\Delta P^*$ , дает энергию бинарных взаимодействий, и она аналогична  $B$  в теории Флори–Хаггинса, но не включает эффектов свободного объема.

Часто желательно сравнить взаимодействия в уравнении состояния и в модели Флори–Хаггинса с помощью соотношения, конвертирующего  $B_{ij}$  в  $\Delta P_{ij}$  и обратно. Фактически метод оценки температурной зависимости  $B_{ij}$  состоит в допущении, что параметр чистого взаимодействия инвариантен относительно температуры и состава, и что только эффекты уравнения состояния делают вклад в изменение  $B_{ij}$ . Это приближение было использовано для точного предсказания того, как  $B_{ij}$  будет изменяться с температурой для нескольких смесей [9]. Если объемные доли, использованные в теории Флори–Хаггинса, принять эквивалентными таковым, использованным в теории Санчеса–Лакомба, то две энергии взаимодействия будут связаны между собой следующим образом [10, 11]:

$$\begin{aligned} B = \rho \Delta P^* + \left\{ [P_2^* - P_1^* + (\phi_2 - \phi_1) \Delta P^*] + \frac{RT}{\rho} \left( \frac{1}{r_1^0 v_1^*} + \frac{1}{r_2^0 v_2^*} \right) \right. \\ \left. - RT \left( \frac{\ln(1 - \rho)}{\rho^2} + \frac{1}{\rho} \right) \left( \frac{1}{v_1^*} - \frac{1}{v_2^*} \right) \right\}^2 \\ \left/ \left\{ \frac{2RT}{v^*} \left[ \frac{2\ln(1 - \rho)}{\rho^3} + \frac{1}{\rho^2(1 - \rho)} + \frac{(1 - 1/r)}{\rho^2} \right] \right\} \right. \end{aligned} \quad (3.8)$$

где  $r_i^0$  — число ячеек, занятых молекулой  $i$  в чистом плотноупакованном состоянии, так что  $r_i^0 v_i^* = r_i v^*$ .

### III. Модель бинарного взаимодействия

#### А. Историческая перспектива

Полезно вспомнить историю развития модели бинарного взаимодействия и ее эволюции в ответ на потребность в формулировании принципов термодинамического анализа для сополимерных систем — сначала растворов сополимер–растворитель, а затем смесей сополимеров.

Началось с того, что Симха и Брэнсон в сноске представили выражение, в котором учитывалось влияние состава сополимеров на определение термодинамического равновесия в системе полимер–растворитель, чем признавалась необходимость рассмотрения внутримолекулярных взаимодействий в сополимерах [12]. Они полагали, что это выражение является углублением классической теории Флори и Хаггинса в применении к работе Скэтчарда по теплоте смешения [13]. Необходимость развития термодинамики смешения была также признана Скоттом по отношению к проблеме самосовместимости (внутренней совместимости) сополимеров [14]. Исследуя вклады в полную среднюю энергию взаимодействия для сополимерной молекулы, он развил некоторые интересные подходы.

Прелюдией к развитой модели бинарных взаимодействий было введенное Штокмайером с сотр. [15] явное разделение взаимодействий с сополимерами на внутримолекулярные и межмолекулярные. Они предложили выражение для взаимодействия сополимера с растворителем в виде взаимодействий повторяющихся единиц, но пренебрегли деталями их происхождения. Краузе [16, 17] внесла некоторые детали и обобщила выражение для случая статистических сополимеров. Эта работа предвосхитила понимание полезности вывода фазовых соотношений для смесей с сополимерами; однако практические выходы для сополимерных смесей не были полностью реализованы до начала 1980-х годов. В то время несколько исследовательских групп начали теоретические исследования для объяснения экспериментальных данных по фазовому поведению смесей сополимеров. Рой и Цинь [18] применили модель взаимодействий к данным по разделению фаз, чтобы оценить энергию бинарного взаимодействия в системе полистирол–полибутадиен. Камбур с сотр. [19] применили аналогичные теоретические построения для описания фазового поведения смеси полифениленоксида (ПФО) с полистиролом (ПС), а также их бромированных производных, чтобы оценить взаимодействия их повторяющихся единиц. Они назвали «отталкивание» внутри сополимеров «важной действующей силой смешения». После выхода работы Камбура с сотр. говорилось, что использование термина «отталкивания» неадекватно, поскольку в абсолютном смысле все взаимодействия имеют смысл притяжения. Тем не менее в относительном смысле этот термин можно использовать для обозначения различия между экзотермическими и эндотермическими взаимодействиями. Другое описание этого явления — это «эффект разбавления», в котором менее благоприятные взаимодействия могут быть «разбавлены» или заменены более благоприятными, создавая более низкую общую свободную энергию в смешанном состоянии.

Углубленное развитие модели бинарных взаимодействий было осуществлено тен-Бринке с сотр. и Полом и Барлоу [20, 21]. Предпринятая ими работа важна, поскольку она обозначила арсенал методов для нахождения энергий бинарного взаимодействия по данным наблюдения фазового поведения смесей, и определила стратегию практического применения признанных преимуществ смесей, а также показала перспективу использования табулированных энергий взаимодействия для оптимизации и даже предсказания функциональных свойств смеси и расширила понимание того, как можно получать взаиморастворимые смеси. До появления этих работ взаиморастворимость смесей объяснялась, в основном, присутствием специфических взаимодействий — например, водородной связи. Однако «сополимерный эффект», реализованный в этой модели, стимулировал новое понимание благоприятных полимер-полимерных взаимодействий и, соответственно, взаиморастворимости полимерных смесей.

## Б. Теоретическое развитие

Результат Гильдебранда–Скэтчарда–ван Лаара, заключенный в уравнении (3.1), можно записать в другом более общем виде — для многокомпонентной смеси малых молекул (объекты  $i, j$  и т. д.):

$$\frac{\Delta H_{mix}}{V} = \sum_{i>j} B_{ij} \phi_i \phi_j, \quad (3.9)$$

где суммирование идет по всем возможным бинарным взаимодействиям внутри системы объема  $V = \sum_i V_i$ .  $B_{ij}$  характеризует плотность энергии взаимодействия контактов  $i-j$  относительно контактов  $i-i$  и  $j-j$ , а квадратичный множитель  $\phi_i \phi_j$  учитывает частоту контактов при случайном смешении, то есть число контактов  $i-j$  не зависит от природы взаимодействий между компонентами.

В определенном приближении уравнение (3.9) может быть использовано для описания взаимодействий в гомогенной смеси полимеров. При этом предполагается, что а) взаимодействие между мономерами (или другими субединицами)  $i$  и  $j$ , принадлежащими любой цепи, характеризуется  $B_{ij}$  (относительно взаимодействий  $i-i$  и  $j-j$ ); б) член  $\phi_i \phi_j$  учитывает частоту контактов  $i-j$  (где  $\phi_i$  и  $\phi_j$  теперь относятся к объемной доле этих мономерных единиц в смеси, причем не важно, какой цепи они принадлежат); в) энергия взаимодействия  $B_{ij}$  не зависит от других мономеров, связанных в полимерной цепи с единицами  $i$  и  $j$ . Этот подход фактически пренебрегает ковалентными связями между повторяющимися единицами, так что смесь упрощается до своего рода «супа» из полимерных сегментов. Случайное смешение этих сегментов внутри смеси неявно подразумевается использованием уравнения (3.9); однако его использование не требует, чтобы распределение последовательностей сомономерных единиц внутри каждой цепи было случайным в самом строгом смысле. То есть подход не ограничивается рассмотрением статистически идеальными сополимерами, для которых произведение констант сополимеризации равно единице.

Сумма взаимодействий, даваемая уравнением (3.9), относится к взаимодействиям между идентичными мономерными единицами, и поэтому уравнение применимо только к смесям гомополимеров. Соответственно, оно не описывает теплоту смешения сополимеров. Чтобы получить выражение для последней, необходимо сделать два шага: сначала все возможные бинарные парные взаимодействия внутри конечной однородной смеси рассчитываются в соответствии с вероятностью их появления (уравнение 3.9); затем из суммы вычитаются взаимодействия, имевшиеся в сополимерах до образования смеси. Это лучше посмотреть на примере. Рассмотрим случай смешения сополимера  $A$ , имеющего повторяющиеся единицы типов 1 и 2, с сополимером  $B$ , имеющим повторяющиеся единицы типов 3 и 4. Пусть объемы сополимеров в смеси будут  $V_A$  и  $V_B$ , а объемная доля  $A$  дается как  $\phi_A = V_A / (V_A + V_B)$  и аналогичным образом для  $B$ . Состав каждого сополимера описывается объемной долей его повторяющихся единиц, обозначаемых как  $\phi_1', \phi_2', \phi_3''$  и  $\phi_4''$ , причем  $\phi_1' + \phi_2' = 1$  и  $\phi_3'' + \phi_4'' = 1$ . Кроме того, объемные доли повторяющихся единиц во всей смеси можно рассчитать как

$$\phi_1 = \phi_1' \phi_A, \phi_3 = \phi_3'' \phi_B, \phi_2 = \phi_2' \phi_A, \phi_4 = \phi_4'' \phi_B. \quad (3.10)$$

Вероятность бинарного взаимодействия равна произведению нахождения, по отдельности, типов повторяющихся единиц в данном объеме смеси; например, вероятность взаимодействия 2–3 будет  $\phi_2' \phi_3$ . Изменение энергии в результате взаимодействия составит  $(V_A + V_B) B_{23} \phi_2' \phi_3$ , где  $B_{23}$  — энергия взаимодействия на единицу объема. Сумма всех неодинаковых парных контактов в смеси будет  $(V_A + V_B) \sum_{i>j} B_{ij} \phi_i \phi_j$ , где суммирование по  $i>j$  устраняет двойной учет бинарных пар и надлежащим образом исключает идентичные парные взаимодействия. В сополимере энергия, связанная с ранее существовавшими взаимодействиями 1–2, равна  $V_A B_{12} \phi_1' \phi_2'$ , а энергия ранее существовавших взаимодействий 3–4 равна  $V_B B_{34} \phi_3'' \phi_4''$ . Таким образом, теплота смешения сополимеров  $A$  и  $B$  составит

$$\Delta H_{mix} = (V_A + V_B) \sum_{i>j} B_{ij} \phi_i \phi_j - V_A B_{12} \phi_1' \phi_2' - V_B B_{34} \phi_3'' \phi_4''. \quad (3.11)$$

Кроме того, чистая плотность энергии взаимодействия для смешивающихся сополимеров  $A$  и  $B$  может быть выражена следующим образом:

$$\Delta H_{mix} = (V_A + V_B) B \phi_A \phi_B. \quad (3.12)$$

Приравнявая уравнения (3.11) и (3.12), мы можем получить выражение для  $B$  как линейную функцию бинарных вкладов:

$$B = B_{13} \phi_1' \phi_3'' + B_{14} \phi_1' \phi_4'' + B_{23} \phi_2' \phi_3'' + B_{24} \phi_2' \phi_4'' - B_{12} \phi_1' \phi_2' - B_{34} \phi_3'' \phi_4''. \quad (3.13)$$

Обобщение этого результата для неограниченного числа типов мономеров в полимере  $A$  и  $B$  дает:

$$B = \sum_{i>j}^{Inter} B_{ij} \phi_i \phi_j - \sum_{i>j}^{Intra} B_{ij} \phi_i \phi_j, \quad (3.14)$$

где верхние индексы для объемных долей опущены для удобства чтения; однако все объемные доли в уравнении (3.14) и далее в этой главе относятся к смесям сополимеров.

Таким образом,  $B$  не зависит от соотношения двух компонентов в смеси. Это уравнение может быть подставлено в уравнение (3.1), чтобы предсказать фазовое поведение смеси. Более простые случаи могут рассматриваться как частные случаи этого результата, например случаи смеси гомополимеров с сополимерами или смеси сополимеров, в которых одна или несколько повторяющихся единиц являются одинаковыми. Подобным образом можно построить модели для четырехкомпонентных смесей или полимеров более высоких порядков, например терполимеров.

Во всех предыдущих выражениях  $B$  необходимым образом включала вклады от любых некомбинаториальных энтропий смешения, например, вклады от эффекта сжимаемости. Когда эти величины извлекаются из экспериментальных данных в рамках подхода Флори–Хаггинса, то их можно рассматривать как параметры свободной энергии, а не строго энтальпийные величины, поскольку любой энтропийный эффект, не входящий в комбинаторальную энтропию, добавляется в их величины. Выражения для теплоты смешения — уравнения (3.9), (3.11) и (3.12) — служат эвристическими инструментами, подобными таковым в теории растворов, где принято, что некомбинаториальные взаимодействия отсутствуют. Поэтому в теориях, учитывающих уравнения состояния, таких как вышеупомянутая теория Санчеса–Лакомба, существует необходимость принимать в расчет бинарные взаимодействия. Однако в рамках этих теорий можно определить параметры взаимодействия, свободные от некомбинаториальных эффектов, проистекающих из сжимаемости или из свободного объема, так что они в некоторых случаях являются чисто энтальпийными. Параметры взаимодействия, обозначенные в уравнении состояния Санчеса–Лакомба как  $\Delta P_{ij}$ , идеально инвариантны относительно температуры и состава смеси, потому что эффекты уравнения состояния здесь эффективно удалены. Величина  $\Delta P^*$  для смеси сополимеров может быть записана совершенно аналогично уравнению (3.14) для  $B$  с замещением  $B_{ij}$  на  $\Delta P_{ij}$ .

## В. Включение в модель влияния распределения последовательностей

Возможна ситуация, когда последовательность мономерных единиц в сополимерной цепи не удовлетворяет неявным допущениям бинарной модели. То есть можно представить себе, по крайней мере, две возможности. Первая, это то, что вероятность контакта  $i-j$  в смеси или в чистом сополимере, задаваемая произведением  $\phi_i \phi_j$ , будет ошибочной для распределений последовательностей определенных типов. До настоящего времени эта проблема не анализировалась, но и нет определенного свидетельства, что этот источник проблем существует. Вторая проблема, связанная с последовательностями, относится к допущению, что взаимодействия между по-

вторяющимися единицами не испытывают влияния со стороны соседних сегментов, с которыми они соединены. Например, рассмотрим взаимодействие 1–3 в смеси, образованной сополимерами А (включающем мономеры 1 и 2) и В (включающем мономеры 3 и 4). В сополимере А имеется три типа различных триадных единиц, определяемых тем, какие типы мономерных единиц включены в связь с каждой стороны единицы типа 1, то есть 2·1·2, 2·1·1 или 1·1·1. Такая же ситуация имеет место для мономерной единицы 3 в сополимере В. Если природа боковых единиц влияет на электронное строение единиц 1 и 3 (например, посредством частичного изменения зарядов или передач эффективного заряда от одной мономерной единицы к другой), то взаимодействие триад различных типов 1 и 3 может не в полной мере характеризоваться одним параметром  $B_{13}$ . Основной посылкой модели бинарных взаимодействий является допущение, что мономерные единицы принципиально электронейтральны, независимо от того, с чем они связаны. Подобные допущения неявно присутствуют во всех методах коллективных вкладов. Недавно неэмпирические и полуэмпирические квантовомеханические расчеты были использованы для анализа этой проблемы и для выяснения того, в каких случаях указанные эффекты могут представлять проблему.

Расширение области применения модели бинарных взаимодействий разрабатывалось для рассмотрения случаев, в которых взаимодействие повторяющейся единицы испытывает влияние от ближайших соседей, что можно исследовать, рассматривая взаимодействия, возникающее между триадами повторяющихся единиц. Каждая триада может взаимодействовать с другой особым образом, так что некоторая энергия взаимодействия приписывается каждой триадной паре. Очевидно, что этот фактор увеличивает число параметров взаимодействия, которые необходимо знать для получения характеристик системы. Однако с помощью упрощающих допущений исследователи развили ряд поддающихся рассмотрению моделей [22–26]. Эти модели предсказывают, что распределение последовательностей может играть значительную роль в определении взаиморастворимости в некоторых полимерных системах. Например, имеется экспериментальное свидетельство того, что тройные фазовые диаграммы полистирола, полиметилметакрилата и какого-либо сополимера стирола и метилметакрилатов со случайным или чередующимся построением чувствительны к эффектам распределения последовательностей [27]. Наконец, самосовместимость хлорированного полиэтилена демонстрирует драматическое отклонение от предсказаний модели бинарного взаимодействия, но может быть легко описана модифицированными теориями [28].

## IV. Предсказание и анализ фазового поведения смеси

### А. Проблемы эксперимента

Полимерные смеси можно приготовить, воспользовавшись одной из нескольких технологий, среди которых смешение расплавов, отливка из раствора, осаждение из растворителя или сублимационная сушка раствора. Эти и другие технологии



описаны в различных источниках и часто упоминаются в литературе [29]. Независимо от того, какие методы применяются, важно знать об их ограничениях и быть осмотрительными в интерпретации полученного фазового поведения, потому что в зависимости от способа приготовления смеси смешенное состояние может оказаться неравновесным. Например, смешение расплавов может вызвать деструкцию некоторых полимеров, что изменит фазовое поведение. Когда смеси отливаются из общего растворителя, так называемые эффекты растворителя могут «запирать» смесь внутри закрытой области взаимной нерастворимости на тройной фазовой диаграмме растворитель–полимер–полимер, создавая гетерогенность определенно взаиморастворимой смеси [30–33]. Отливка из раствора, напротив, может привести к получению однородной смеси из фактически взаимно нерастворимых полимерных пар, например, в случае смеси поликарбоната и полиметилметакрилата [34]. При этом сценарии полимерный раствор при отливке становится концентрированным, и полимерные цепи не могут диффундировать столь быстро, чтобы достичь равновесного состояния за время эксперимента. Иногда скорость удаления растворителя можно использовать для сопряжения этих двух эффектов. При медленной кинетике разделения фаз или растворения может потребоваться адаптация условий отжига (времени и температуры) к тому, чтобы смеси достигли равновесного состояния. По этим причинам при приготовлении полимерных смесей должна производиться специальная оценка и приниматься меры предосторожности, включающие тщательный выбор способа приготовления, режима отжига, типа растворителя и метода отливки.

Имеется много методик определения состояния смешения в смесях, полученных одним из упомянутых выше способов; каждый имеет свои преимущества и недостатки. Многие методики можно применять в комбинации одна с другой, чтобы достичь поставленной цели или для альтернативного решения задачи, когда единственный метод оценки оказывается недостаточным. Для смесей из двух прозрачных аморфных полимеров полезен визуальный осмотр, который может дать первичную оценку взаиморастворимости; однако он неэффективен, если показатели преломления компонентов близки друг к другу; как правило, необходимо различие показателей преломления на 0,01 или более, чтобы сделать достоверную оптическую оценку [35]. Разумеется, микроскопия и рассеяние света являются наиболее точными методами, и они могут обеспечить количественную характеристику (см. главы 11 и 28). Чаще всего для оценки совместимости смесей измеряют переход в стеклообразное состояние; взаиморастворимая смесь обнаруживает единственную хорошо выраженную температуру перехода  $T_g$ , тогда как взаимонерастворимая механическая смесь имеет несколько температур  $T_g$ , соответствующих каждой фазе. Для определения температуры перехода в стеклообразное состояние пригодны термические, механические, электрические и волюметрические методы — соответственно динамическая сканирующая калориметрия (ДСК), динамический механический термический анализ (ДМТА), измерения диэлектрической релаксации и дилатометрия (см. главу 10). Этот подход, однако, неэффективен, когда различие между температурами перехода в стеклообразное состояние двух чистых компонентов весьма невелик для при-

менения указанных методов. Наконец оценка может производиться спектроскопическими методами, в особенности если взаимодействия вызывают изменение свойств материала. Эти изменения можно выявлять по излучаемой энергии, применяя ЯМР-, ИК- и УФ-видимую спектроскопические техники. Исследования полимерных смесей этими методами обсуждаются в главе 4 и изложены в специальной литературе [36].

## Б. Общая стратегия

Фазовое поведение полимерной смеси можно предсказывать или анализировать, внедряя модель бинарных взаимодействий в термодинамические рамки теории Флори–Хаггинса или подходящей теории уравнения состояния. Простота теории Флори–Хаггинса делает ее полезной для оценки изотермических фазовых границ, карт взаиморастворимости или фазового разделения типа ВКТР. Для исследования фазового разделения типа НКТР, не прибегая к эмпирике теории Флори–Хаггинса, необходимо использовать анализ уравнения состояния. При применении любой из этих теорий для облегчения эксперимента и расчета принимается упрощение, что фазовые наблюдения осуществляются при спиnodальных условиях. Это допущение справедливо для смесей критического или околокритического состава, когда бинодальные и спиnodальные кривые пересекаются. Как правило, критический состав смесей из полимеров с приблизительно одинаковой молекулярной массе отвечает весовому соотношению 50/50. Однако для смесей, молекулярный вес которых значительно различается, критический состав сдвигается в сторону компонента с более низким молекулярным весом; исправленный критический состав можно рассчитать [5].

Хотя фазовое поведение полимерной смеси определяется в основном природой молекулярных взаимодействий, на него могут также влиять многие другие факторы, такие как молекулярный вес, состав сополимера, соотношение компонентов в смеси, температура и давление. Систематическое изменение одного из этих параметров или их комбинации и изучение влияния этого на фазовое поведение дает возможность оценки соответствующих параметров бинарного взаимодействия. Разумеется, обратная процедура — предсказание фазового поведения и физических свойств на основе полученной ранее информации о взаимодействиях — также является ценным результатом такого подхода.

Говоря об упомянутых выше параметрах, следует отметить, что наиболее часто исследуются молекулярная масса, состав сополимеров и температура. Так называемый «способ критического молекулярного веса» полезен, когда изменение молекулярного веса полимера влечет изменение взаиморастворимости [37, 38]. В этих случаях уравнение (3.4) для  $B_{critical}$  можно применить для оценки верхнего и нижнего пределов для энергии данного бинарного взаимодействия. Если изменение состава сополимера вызывает изменение взаиморастворимости при изотермических условиях, то можно использовать модель бинарного взаимодействия для определения энергии бинарного взаимодействия по границе взаимораствори-

мости. Подобным образом, когда смеси проявляют фазовое разделение при нагревании или охлаждении, энергии бинарного взаимодействия могут быть найдены с помощью комбинации подхода уравнения состояния и подходящей модели бинарного взаимодействия.

Две оставшиеся переменные, давление и соотношение компонентов в смеси, исследованы в меньшей степени. Фазовое разделение, индуцированное давлением, ограничено практическими соображениями, но и в этой области недавно достигнут прогресс при использовании малоуглового нейтронного рассеяния [39, 40]. Оценка влияния соотношения компонентов в смеси на фазовое поведение сложна с экспериментальной точки зрения, поскольку трудно сделать различие между бинодальным и спинодальным фазовым разделением в некритических составах смесей — различие, которое необходимо для термодинамического анализа. Полидисперсность может усложнить картину, вызывая значительное смещение положения бинодали [5]. Тем не менее было бы интересно увидеть зависимость энергии взаимодействия от состава смеси.

Отдельное исследование поведения одной заданной переменной позволяет, как правило, получить лишь грубую оценку для  $B_{ij}$ . Так происходит из-за доступности лишь образцов с диапазоном молекулярных весов и составов сополимеров в областях вблизи границ взаиморастворимости или (при проведении экспериментов по фазовому разделению) из-за ограниченного температурного контроля или разрешающей способности. Разумеется, улучшенные оценки можно получить, используя более узкие диапазоны молекулярных весов или составов сополимеров, более точно определяя температуру фазового разделения и лучше различая однородные и неоднородные смеси. С другой стороны, исследования, в которых одновременно изучается поведение двух или большего числа переменных, могут дать повышенную точность и гибкость в определении  $B_{ij}$ . В таких исследованиях возможно проследить, как молекулярный вес влияет на температуру фазового разделения взаиморастворимой смеси, то есть имеется ли изменение изотермической фазовой границы при вариации как состава сополимера, так и молекулярного веса гомополимера; или как изменяется область взаиморастворимости смеси из двух сополимеров в зависимости от их состава.

В следующем подразделе будет предложена систематическая оценка того, как фазовое поведение смеси изменяется под воздействием более удобных для работы переменных, и как можно применить подходящий вариант модели бинарного взаимодействия для определения параметров бинарного взаимодействия из данных по фазовому разделению или для предсказания фазового поведения. Будут раскрыты методы и стратегия, начиная со смесей гомополимер–гомополимер, и с последовательным распространением модели бинарного взаимодействия на более сложные системы смесей. Будет показана способность модели к предсказанию, а методики проиллюстрированы примерами, взятыми из литературных источников. Хотя модель бинарных взаимодействий будет для удобства обсуждения рассмотрена почти исключительно в терминах  $B_{ij}$ , ее также можно рассмотреть в выражениях относительно  $\Delta P_{ij}$  или какого-либо другого подходящего бинарного взаимодействия.

## В. Применение модели бинарных взаимодействий

**1. Смеси гомополимер–гомополимер.** Для бинарной смеси гомополимеров, включающих повторяющиеся единицы 1 и 2, модель бинарного взаимодействия дает простое соотношение:

$$B = B_{12}. \quad (3.15)$$

Если этот результат подставить в уравнение (3.4), то, очевидно, что в пределе высоких молекулярных весов требуется экзотермическое взаимодействие между двумя мономерными единицами,  $B_{12} < 0$ , чтобы обеспечить взаиморастворимость гомополимеров. Гомополимерные смеси с сильными экзотермическими или эндотермическими взаимодействиями являются, соответственно, полностью взаиморастворимыми или полностью взаимонерастворимыми. В этих системах изменение фазового поведения, как правило, не может вызываться изменением молекулярного веса, температуры или иной переменной, так что оценка энергии взаимодействия невозможна. Например, смеси полистирола с полифениленоксидом полностью взаиморастворимы, и фазовое разделение не происходит вплоть до температур термодеструкции. В таких случаях для оценки энергии взаимодействия можно использовать такие методы, как малоугловое нейтронное рассеяние (см. главы 8 и 12), аналоговую калориметрию (глава 5) или схемы, основанные на сополимерах. Эти методы будут рассмотрены подробнее в этой главе.

Если абсолютная величина энергии бинарного взаимодействия невелика, то в некоторых случаях бывает возможно создать изменение в изотермическом состоянии взаиморастворимости или температуре фазового разделения посредством изменения молекулярного веса одного или обоих гомополимеров. Например, поликарбонат и полиметилметакрилат почти взаиморастворимы; при снижении их молекулярных масс можно достичь взаиморастворимости и определить достигнутую энергию бинарного взаимодействия [41]. Во взаиморастворимых смесях полистирола и тетраметилполикарбоната [11] температура фазового разделения может быть поднята путем снижения молекулярного веса полистирола — это отклик, который количественно предсказывается основываясь на уравнении состояния.

К сожалению, формализм, который мог бы надежно предсказывать энергии бинарного взаимодействия и, априори, фазовое поведение гомополимеров, не установлен. Тем не менее сравнение параметров растворимости, о котором мы поговорим позже, может в ряде случаев дать разумное первое приближение. При известной взаимосвязи структура–взаиморастворимость во многих случаях удается найти подход к предсказанию смесимости гомополимеров. Например, полистирол (ПС) и полифениленоксид (ПФО) полностью взаиморастворимы и поскольку ПФО и тетраметилполикарбонат (ТМПК) имеют структурно-подобные повторяющиеся единицы, не удивительно, что ПС и ТМПК также взаиморастворимы [42]. Более того, структурные аналоги ПС и ТМПК без ароматических метильных заместителей несовместимы с ПС. Наблюдения дают дальнейшие примеры, показывающие высокую вероятность взаимной растворимости полимеров, содержащих галогены, с не-

которыми полимерами, содержащими сложноэфирные единицы в основной цепи или боковых группах [43].

**2. Смеси гомополимер–сополимер.** Когда повторяющаяся единица 1 присутствует в обоих полимерах, модель бинарного взаимодействия допускает запись в следующей форме:

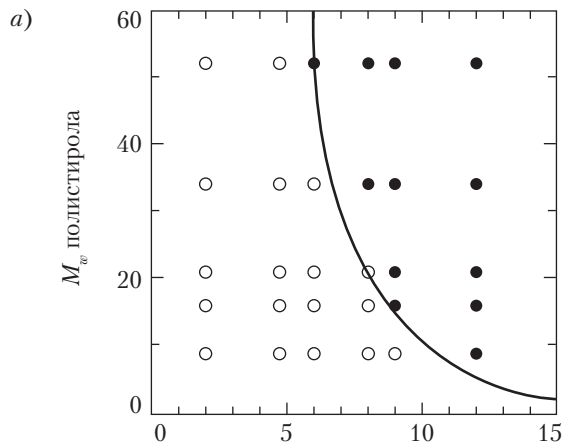
$$B = B_{12}\phi_2 - B_{12}\phi_1\phi_2 = B_{12}\phi_2^2. \quad (3.16)$$

Это выражение, будучи приравнено  $B_{critical}$  из уравнения (3.4), определяет практический предел введения мономера 2 в сополимер с мономером 1 при сохранении взаиморастворимости с гомополимером типа 1. Приведем практический пример: полистирол ( $\bar{M}_w = 300\,000$ ) допускает примерно 5 %масс. либо акрилонитрила, либо ангидрида малеиновой кислоты в сополимерах стирол-акрилонитрил или стирол-ангидрид малеиновой кислоты ( $\bar{M}_w = 200\,000$ ) перед тем, как достигает предела взаиморастворимости [44]. Кроме того, сополимеры стирол-метилметакрилат ( $\bar{M}_w = 200\,000$ ) взаиморастворимы с полистиролом ( $\bar{M}_w = 300\,000$ ) и полиметилметакрилатом ( $\bar{M}_w = 100\,000$ ), если состав сополимера отличается от гомополимера менее чем примерно на 25% [44]. Если составы сополимера, которые в эксперименте определяют переход от взаимной растворимости к нерастворимости, известны, то эти величины можно использовать в уравнениях (3.4) и (3.16) для нахождения верхнего и нижнего пределов для соответствующей энергии бинарного взаимодействия. Естественно, чем ближе «вилка» композиций сополимера к границе взаиморастворимости, тем более точной будет оценка  $B_{ij}$ .

Если известны составы сополимеров, которые обуславливают границу взаиморастворимости, и она может быть использована для расчета диапазона взаимодействия  $B_{12}$ , как это объяснялось выше, то во много раз лучшую оценку можно получить, когда имеются гомополимеры в интервале хорошо охарактеризованных молекулярных весов. Влияние состава сополимера и молекулярного веса гомополимера может исследоваться в сравнении. Пример показан на рис. 3.1, *a* для сополимеров стирол-ангидрид малеиновой кислоты (СМА) с ПС [45]. Приравнивая вышеприведенную форму модели бинарного взаимодействия к уравнению (3.4), можно получить выражение, которое будет описывать границу между смешиваемыми и несмешиваемыми смесями как функцию молекулярной массы гомополимера и состава сополимера:

$$\phi_2 = \sqrt{\frac{RT}{2B_{12}}} \left( \sqrt{\frac{\rho_A}{(\bar{M}_w)_A}} + \sqrt{\frac{\rho_B}{(\bar{M}_w)_B}} \right). \quad (3.17)$$

Простая оценка  $B_{12}$  может быть найдена из наклона графика зависимости  $\phi_2$  от  $\sqrt{(\rho_A/\bar{M}_w)_A}$ , как показано на рис. 3.1, *b*. Смеси, которые были определены в данном анализе как взаиморастворимые, могут проявлять фазовое разделение при других температурах; кроме того, хотя этот опыт дает ограниченную возможность для оценки  $B_{ij}$  из-за разброса экспериментальных точек, стоит посмотреть, совпадают ли эти наблюдения с предсказаниями уравнения состояния.



Ангидрида maleиновой кислоты в СМА; %вес.

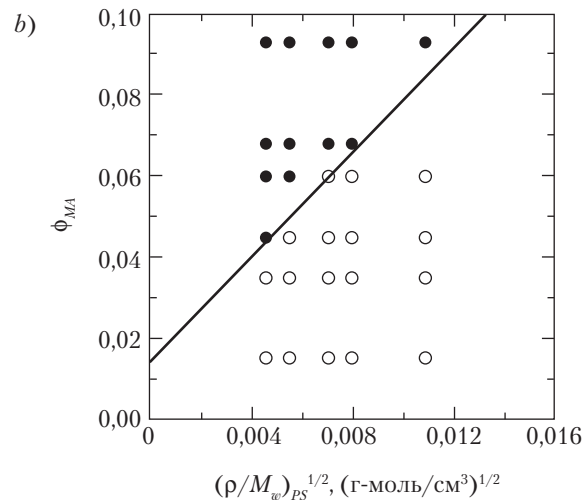


Рис. 3.1. Фазовое поведение при 170 °C смесей 50/50 сополимеров СМА с монодисперсными полистиролами с различного молекулярного веса: (O) взаиморастворимые и (●) взаимонерастворимые: *a* — при уменьшении молекулярного веса открывается область взаимной растворимости; предсказание фазовой границы основано на оценке:  $B_{S/MA} = 10,6$  кал/см<sup>3</sup>; *b* — графический анализ допускает проведение оценки  $B_{S/MA}$  по уравнению (3.17), то есть по наклону линии, разделяющей взаиморастворимые и невзаиморастворимые смеси. (Воспроизведено из [45] с разрешения Elsevier Science Ltd.)

Для смесей гомополимер–сополимер, в которых все повторяющиеся единицы различны, выражение для модели бинарного взаимодействия принимает форму:

$$B = B_{13}\phi_1 + B_{23}\phi_2 - B_{12}\phi_1\phi_2 = \phi_2^2 B_{12} + \phi_2(B_{23} - B_{12} - B_{13}) + B_{13}, \quad (3.18)$$

где самая правая часть выражения показана в терминах квадратичной зависимости от  $\phi_2$ . Три возможных варианта ограниченных областей смесимости показаны на рис. 3.2, где уравнение (3.18) представлено в виде графика  $B$  от  $\phi_2$ . Проверка уравнения (3.18) показывает, что когда  $\phi_2 = 0$ , общее взаимодействие  $B$  просто равно  $B_{13}$ . Это взаимодействие может быть либо эндотермическим, как в случаях (а) и (с), либо экзотермическим, как в случае (b). Подобным образом, при  $\phi_2 = 0$ ,  $B$  переходит в  $B_{23}$ . В пределе высоких молекулярных весов взаиморастворимость предсказывается при  $B$  меньше нуля. Если молекулярный вес полимеров не может быть аппроксимирован как бесконечный, критерий взаимной растворимости или нерастворимости требует, чтобы  $B$  была меньше или больше чем  $B_{critical}$ , рассчитанная из уравнения (3.4). В зависимости от характеристик трех бинарных взаимодействий, можно предсказать любой из трех показанных вариантов, а также промежуточные случаи.

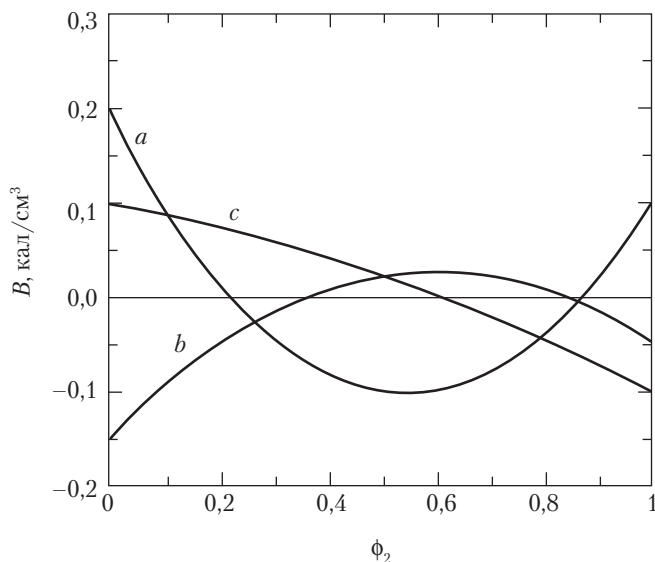


Рис. 3.2. Расчеты на основе модели бинарного взаимодействия (уравнение 3.18) для смесей гомополимер–сополимер, включающих повторяющиеся единицы трех различных типов. Кривые отражают ситуации, при которых возникают области ограниченной взаиморастворимости (то есть где  $B < 0$  для смесей полимеров с бесконечным молекулярным весом). Кривые  $a$ ,  $b$  и  $c$  рассчитаны для величин  $B_{12}$ , равных 1,0; 0,5 и 0,1 кал/см³ соответственно. Величины можно считать по ординате для  $B_{13}$  при  $\phi_2 = 0$ , и  $B_{23}$  при  $\phi_2 = 1$

Возможно, наиболее содержательным результатом является случай, показанный кривой *a*, в котором даже при том что гомополимеры 1 и 2 по отдельности не совместимы с гомополимером 3 и не совместимы один с другим (то есть  $B_{13}$ ,  $B_{23}$  и  $B_{12}$  все являются эндотермическими), статистический сополимер из гомополимеров 1 и 2 может смешиваться с гомополимером 3. Такая ситуация может иметь место, когда внутримолекулярные «отталкивания» повторяющихся единиц 1 и 2 в сополимере перевешивают межмолекулярные «отталкивания». Это состояние возможно, когда

$$B_{12} < (\sqrt{B_{13}} + \sqrt{B_{23}})^2. \quad (3.19)$$

Взаиморастворимость возникает, поскольку добавка полимера 3 к сополимеру разбавляет очень неблагоприятное взаимодействие между повторяющимися единицами 1 и 2 и способствует чистому экзотермическому взаимодействию, несмотря на то, что никакие индивидуальные бинарные взаимодействия не являются экзотермическими. В табл. 3.1 перечислено несколько смесей гомополимер–полимер, для которых этот результат документирован.

**Таблица 3.1. Примеры смесей гомополимер–статистический сополимер, которые являются взаиморастворимыми при взаимонерастворимых составляющих гомополимерах**

Сополимер	Гомополимер	Литература
стирол-акрилонитрил	полиметилметакрилат	46
стирол-акрилонитрил	полиэтилметакрилат	46
стирол-акрилонитрил	полиэтилоксозалин	47
стирол-акрилонитрил	поли-ε-капролактон и другие алифатические полиэферы	48, 49
стирол-малеиновый ангидрид	полиметилметакрилат	50
этилен-винилацетат	поливинилхлорид	51
бутадиен-акрилонитрил	поливинилхлорид	46
α-метилстирол-акрилонитрил	полиметилметакрилат	52
α-хлорстирол-п-хлорстирол	полифениленоксид	53
метилметакрилат-циклогексилметакрилат	поликарбонат	54
метилметакрилат-фенилметакрилат	поликарбонат	54
метилметакрилат-фенилмалеимид	поликарбонат	55
метилметакрилат-трибромфенилмалеимид	поликарбонат	55

Местоположение и размер диапазона взаиморастворимости, создаваемого в этих смесях, будучи охарактеризованным в терминах составов сополимеров, что определяет его граница, содержат количественную информацию о соответствующем бинарном взаимодействии. И когда хотя бы одно из взаимодействий известно из независимой оценки, оставшиеся взаимодействия могут быть оценены путем подгонки



параметров уравнения (3.18) к известным данным. Предсказанный диапазон взаиморастворимости может быть откорректирован до совпадения с имеющимися данными через вариацию неизвестного(ых) бинарного(ых) взаимодействия(ий), чтобы  $B$  было меньше  $B_{critical}$  для взаиморастворимых смесей, и больше  $B_{critical}$  для взаимонерастворимых смесей. Поскольку гомополимер может иметь различные молекулярные веса, улучшенную оценку для  $B_{ij}$  можно получить, наблюдая как диапазон взаиморастворимости сужается или расширяется при увеличении или уменьшении молекулярного веса. Граница раздела взаиморастворимых и взаимонерастворимых смесей как функция молекулярного веса может быть определена из комбинации уравнений (3.4) и (3.18).

Если несколько составов смесей обладают хорошо определенными температурами фазового разделения, то для нахождения энергий взаимодействия можно использовать анализ уравнения состояния. Рис. 3.3 иллюстрирует этот подход для смесей полиметилметакрилата с сополимерами  $\alpha$ -метилстирола ( $\alpha$ -МС) и акрилонитрила (АН), которые взаиморастворимы, если сополимер содержит от 5 до 50 %масс. АН [56]. Температуры фазового разделения, измеренные для каждой взаиморастворимой смеси, приведены на рис. 3.3, *a*, а рис. 3.3, *b* показывает соответствующие величины  $\Delta P^*$ , рассчитанные по температурам фазового разделения с помощью уравнения (3.7) и характеристических параметров, известных для каждого из полимеров. Подгонка параметров уравнения (3.18), выраженного поочередно в величинах  $\Delta P^*$  и бинарных вкладах  $\Delta P_{ij}$ , позволяет оценить неизвестные величины  $\Delta P_{ij}$ . Если последние конвертировать в номенклатуру  $B_{ij}$  теории Флори–Хаггинса с помощью уравнения (3.8), то уравнение (3.18) можно использовать для расчета  $B$  как функции состава сополимера; это показано на рис. 3.3, *b*. Предсказанная изотермическая область взаиморастворимости хорошо совпадает с данными эксперимента, а именно две точки, в которых  $B$  пересекает  $B_{critical}$  на графике рис. 3.3, *b* точно совпадают с точками, где кривая фазового разделения пересекает линию отжига при 150 °С (см. рис. 3.3, *a*).

Если все три  $B_{ij}$  отрицательны, то может возникнуть сценарий, показанный на рис. 3.2. Уравнение (3.18) предполагает, что для области взаимонерастворимости возможно развитие, показанное кривой *b*. Поэтому хотя тройная смесь гомополимеров может быть взаиморастворимой, это совсем не обязательно для бинарной смеси одного из гомополимеров с сополимером, содержащим повторяющиеся единицы из других гомополимеров. Кандидатом на такой тип фазового поведения является смесь из полиэтиленоксида (ПЭО), полиэпихлоргидрина (ПЭХГ) и полиметилметакрилата (ПММА), в которой все три бинарные пары образуют взаимно растворимые смеси. Было показано, что смеси (50/50 по массе) ПММА с эквимольным сополимером ПЭО–ПЭХГ взаиморастворимы при комнатной температуре, но фазы разделяются примерно при 150 °С, тогда как смешиваемые бинарные смеси ПММА с любым из сополимеров не дают фазового разделения вплоть до достижения температуры, близкой к 250 °С [57]. Поэтому кривая *b* на рис. 3.2 представляет смеси ПММА с ПЭО–ПЭХГ в области температур от 150 до 250 °С. Ниже 150 °С максимум взаимодействия не лежит выше нуля, и все смеси смешиваемы; выше 250 °С вся кривая лежит выше нуля, и все смеси дают разделение фаз. В этом рассмотрении предполагается, что максимум имеет место при соотношении ПЭО–ПЭХГ 50/50; это является разумным допущением,

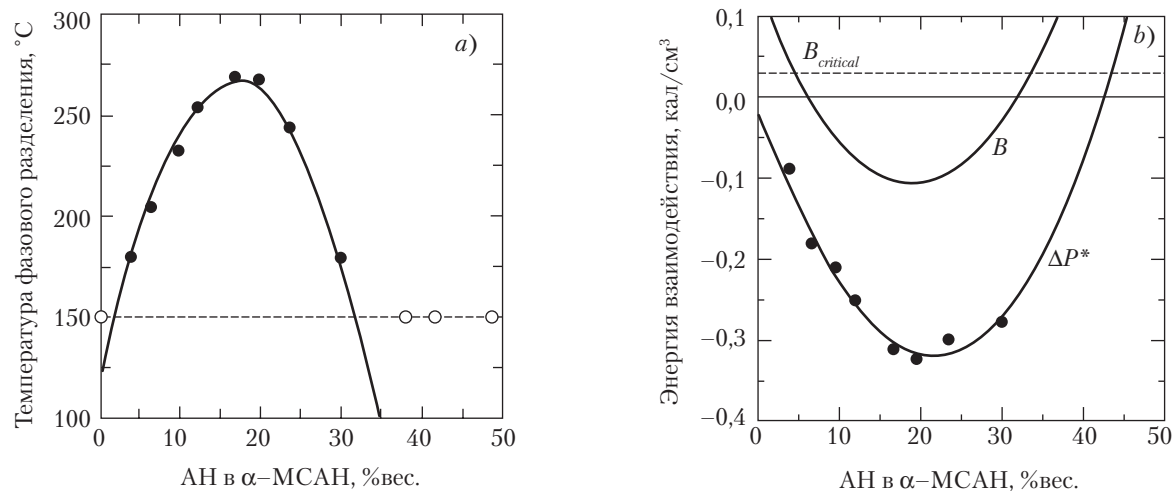


Рис. 3.3. *a* — температура фазового разделения и *b* — рассчитанные параметры чистого взаимодействия Санчеса–Лакомба для смеси 50/50 ПММА– $\alpha$ -МСАН: ○ — взаимонерастворимые смеси при отжиге при 150 °С; ● — показывают взаиморастворимые смеси при 150 °С. Оценки для  $\Delta P_{ij}^*$ , полученные адаптацией кривой к данным  $\Delta P^*$ , были использованы для предсказания положения точек спинодальных температур, показываемых кривой на рис. *a*. Величины  $B_{ij}$ , найденные из соответствующих  $\Delta P_{ij}^*$  с помощью уравнения (3.8), использованы для предсказания композиционной зависимости  $B$  на рис. *b* [56]

поскольку смеси ПММА как с ПЭО, так и с ПЭХГ демонстрируют разделение фаз примерно при такой же температуре. Поэтому энергия бинарных взаимодействий должна иметь подобную же величину, то есть, симметрия приводит максимум в положение, отвечающее составу сополимера около 50/50.

Кривая  $c$  на рис. 3.2 представляет пример еще одной возможности, при котором параметр взаимодействия  $B_{13}$  является эндотермическим, а  $B_{23}$  — экзотермическим. Форма квадратичной кривой, соединяющей  $B_{13}$  при  $\phi_2 = 0$  с  $B_{23}$  при  $\phi_2 = 1$ , определяется знаком взаимодействия  $B_{12}$ . Поскольку вторая производная уравнения (3.18) по  $\phi_2$  есть  $B_{12}$ , то кривая имеет впадину, обращенную вниз (как показано на рисунке) при отрицательном  $B_{12}$ , и впадину, обращенную вверх при положительном  $B_{12}$ . Последний случай интересен тем, что гомополимерные смеси типов 1 и 3 и типов 1 и 2 будут взаимонерастворимыми, а сополимер с мономерами 1 и 2 взаиморастворим с гомополимером типа 3 вплоть до критической концентрации мономера 2. Смеси в этом случае стимулируются как межмолекулярным притяжением между единицами типа 2 и типа 3, так и внутримолекулярным «отталкиванием» между единицами типов 1 и 2. Когда  $B_{12}$  отрицателен, более сильное притяжение в сополимере 1–2 фактически снижает степень взаиморастворимости гомополимер–полимер.

**3. Смеси сополимер–сополимер.** Модель бинарных взаимодействий для смесей сополимер–сополимер, содержащей четыре различных повторяющиеся единицы дает

$$B = B_{13}\phi_1\phi_3 + B_{14}\phi_1\phi_4 + B_{23}\phi_2\phi_3 + B_{24}\phi_2\phi_4 - B_{12}\phi_1\phi_2 - B_{34}\phi_3\phi_4. \quad (3.20)$$

Более простые случаи, когда одна или две повторяющиеся единицы будут общими для двух сополимеров, мы рассмотрим позже, сделав упрощения в этом выражении. Общая возможность предсказания на основе уравнения (3.20), которую мы будем обсуждать ниже, включает и упрощения.

Уравнение (3.20) можно переписать в форме обобщенного конического сечения, решения которого, представленные в удобном виде изотермических графиков зависимости состава  $A$  от состава  $B$ , предсказывают положение фазовой границы, разделяющей взаимно растворимые и нерастворимые смеси при постоянном молекулярном весе. Решения конического выражения представляют области взаиморастворимости в виде гипербол, парабол или эллипсов, а для конуса с приближающейся бесконечностью в узловой точке решениями будут две почти параллельные прямые. Математическое рассмотрение и описание аналитических условий для различных возможностей представлено в литературе [58, 59].

На рис. 3.4 показано несколько карт сходимости, построенных на основе уравнения 3.20, а в табл. 3.2 приведены примеры смесей сополимер–сополимер, в которых реализуется каждая из этих карт. Ни рис. 3.4, ни табл. 3.2 не предполагают демонстрации всех возможных карт, которые может предвидеть модель, или всех типов фазового поведения, которые наблюдались в экспериментах. Скорее, они показывают примеры «предсказательных» возможностей модели бинарных взаимодействий. Для определения формы конического сечения и, соответственно, обла-

сти взаиморастворимости, требуется шесть бинарных взаимодействий для каждого из возможных парных взаимодействий при четырех повторяющихся единицах. Поэтому эти диаграммы могут быть предсказаны, если известны все шесть  $B_{ij}$ , или же процедура может быть обращена для получения информации о неизвестных параметрах.

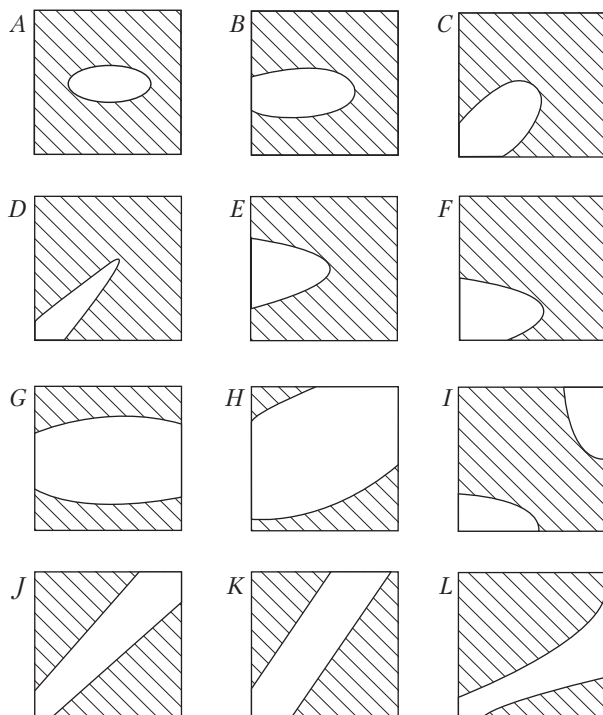


Рис. 3.4. Примеры предсказательных возможностей модели бинарных взаимодействий для смесей сополимер–сополимер. На каждой диаграмме представлен график «состав сополимера–состав сополимера»; обе оси имеют диапазон от 0 до 100%. Заштрихованные области представляют взаимонерастворимость, тогда как чистые поля показывают области взаиморастворимости для конечных, фиксированных молекулярных весов сополимеров. См. в табл. 3.2 примеры систем, демонстрирующих каждый из этих типов поведения

Например, на рис. 3.5 показана карта смесей стирол–ангидрид малеиновой кислоты (СМА) с сополикарбонатом и тетраметилбисфенол-А-поликарбонатом (ТМФК–ПК) [45]. Эта фазовая граница была рассчитана при условии сохранения взаимодействия С–МА постоянным на ранее определенном уровне с подгонкой оставшихся неизвестных взаимодействий таким образом, чтобы граница точно соответствовала данным. В этом расчете было необходимо принять среднюю величину  $B_{critical}$  как представляющую смеси, которые лежат вдоль границы смеси-

мости. Частью схемы являются смеси, попадающие на вертикальную ось на рис. 3.5 (где %масс. ПК равен нулю). Они представляют смеси ТМФК с сополимерами СМА. Как говорилось выше, этот тип систем гомополимер–сополимер может быть описан уравнением 3.18. Эта граница показывает, что между интервал между 14 и 17 %масс., МА может быть допустим в сополимере СМА до достижения предела взаиморастворимости с ТМФК. Улучшение этой оценки осуществляется адаптацией кривой к общей карте взаиморастворимости, которая предполагает, что фазовая граница лежит ближе к 17%.

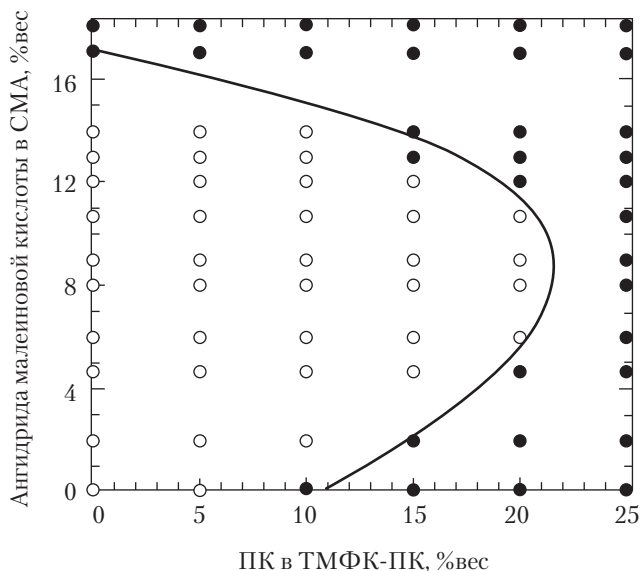


Рис. 3.5. Карта изотермической взаиморастворимости для смесей 50/50 СМА–ТМФК–ПК при температуре 180 °С. Светлые и темные значки представляют взаимно растворимые и нерастворимые смеси. Сплошной линией показан результат подгонки параметров уравнения (3.20) модели бинарных взаимодействий к экспериментальным данным; линия была использована для получения и уточнения оценок для бинарных энергий взаимодействия [45]

Таблица 3.2. Примеры смесей сополимер–сополимер, демонстрирующие различные карты взаиморастворимости, предсказываемые моделью бинарных взаимодействий (см. рис. 3.4)

Карта взаиморастворимости	Смесовая система	Литература
А	поли(бутадиен-акрилонитрил)/хлорированный полиэтилен	60, 28
В	поли(бутадиен-акрилонитрил)/хлорированный поливинилхлорид	28

Окончание табл. 3.2

Карта взаимоотно- римости	Смесовая система	Литера- тура
<i>B</i>	поли(метилметакрилат-итаконовый ангидрид)/поли(стирол-итаконовый ангидрид)	61
<i>B</i>	поли(стирол-акрилонитрил)/поли(метилметакрилат-трет-бутилметакрилат)	62, 63, 9
<i>C</i>	поли(стирол-акрилонитрил)/поли(стирол-итаконовый ангидрид)	61
<i>C</i>	поли(метилметакрилат-акрилонитрил)/поли(метилметакрилат-итаконовый ангидрид)	61
<i>D</i>	поли( $\alpha$ -метилстирол-акрилонитрил)/поли(стирол-акрилонитрил) и поли(стирол-малеиновый ангидрид)	64
<i>E</i>	поли(стирол-акрилонитрил)/поли(метилметакрилат-этилакрилат)	9
<i>E</i>	поли(стирол-малеиновый ангидрид)/поли(метилметакрилат-фенилмалеимид)	55
<i>F</i>	поли(стирол-акрилонитрил)/тетраметбисфенол-А-сополикарбонаты бисфенола-А	65
<i>F</i>	поли(стирол-малеиновый ангидрид)/тетраметбисфенол-А-сополикарбонаты бисфенола-А	45
<i>G</i>	поли(стирол-акрилонитрил)/поли(метилметакрилат-фенилметакрилат)	62, 63, 9
<i>G</i>	поли(стирол-акрилонитрил) и поли(стирол-малеиновый ангидрид)/поли(метилметакрилат-трибромфенилмалеимид)	55
<i>H</i>	поли(стирол-акрилонитрил)/поли(метилметакрилатциклогексилметакрилат)	62, 63, 9
<i>H</i>	поли(стирол-акрилонитрил)/поли(метилметакрилат-фенилмалеимид)	55
<i>I</i>	поли(стирол-метилметакрилат)/тетраметбисфенол-А-сополикарбонаты гексафторбисфенола-А	58
<i>J</i>	поли(стирол-акрилонитрил)/поли(стирол-малеиновый ангидрид)	66, 44
<i>J</i>	поли(стирол-малеиновый ангидрид)/поли( $\alpha$ -метилстирол-акрилонитрил)	64, 67
<i>K</i>	поли(метилметакрилат-метакрилонитрил)/поли(стирол-метакрилонитрил)	68
<i>K</i>	поли(метилметакрилат-стирол)/поли(стирол-метакрилонитрил)	68
<i>L</i>	поли(стирол-малеиновый ангидрид)/поли(стирол-метилметакрилат)	44
<i>L</i>	поли(стирол-акрилонитрил)/поли(стирол-N-фенилитаконимид) и поли(акрилонитрил-N- фенилитаконимид)	69

Возможности, предоставляемые изменением молекулярного веса в смесях сополимер–сополимер этого типа, ограничены потому, что сополимеры с фиксированным составом, но значительными вариациями молекулярного веса редко встречаются. Фактически при адаптации модели бинарных взаимодействий к картам изотермической смесимости удобно иметь небольшие вариации молекулярного веса внутри обеих серий сополимеров, так что разумно допустить наличие постоянного энтропийного вклада в смешение (то есть постоянную величину  $B_{critical}$ ) во всем диапазоне составов смесей. Если это приближение не работает, то необходимо проверить, сохраняется ли качество предсказания, когда в расчет принимаются индивидуальные молекулярные массы.

Если температуры фазового разделения можно измерить для нескольких взаиморастворимых композиций, то возможно получить независимую оценку энергий взаимодействия анализом уравнения состояния. Этот процесс требует полного расчета взаимодействия смеси, то есть  $\Delta P^*$ , для каждой температуры разделения фаз и состава смеси по уравнению (3.7) с последующей регрессией этих величин в модель бинарных взаимодействий в подходящей форме. Такой анализ требует ввода значительного числа данных для достижения статистически обоснованного выхода, что, обычно, ограничивает использование этого подхода. В качестве альтернативы можно воспользоваться обратным анализом уравнения состояния, то есть предсказать температуры разделения фаз по известным энергиям взаимодействия. Предсказанные величины можно сравнивать с экспериментально найденными температурами разделения фаз. Эти расчеты, однако, оказываются весьма чувствительными к характеристическим параметрам, используемым в анализе [45].

Выражение для сополимер–сополимерного взаимодействия приводится к виду

$$B = B_{12}(\phi_2'^2 - \phi_2\phi_3) + B_{13}(\phi_3'^2 - \phi_2\phi_3) + B_{23}\phi_2\phi_3, \quad (3.21)$$

когда повторяющаяся единица 1 является общей для обоих сополимеров. Смеси стирол–акрилонитрил (САН) и стирол–ангидрид малеиновой кислоты (СМА) имеют промышленное значение. Рис. 3.6, *a* показывает, что пока содержание АН и МА близко совпадает, два сополимера совместимы, что указывает на слабо экзотермическое взаимодействие между АН и МА [44]. Распространение взаиморастворимости в области, в которых составы сополимеров не согласованы, происходит благодаря «разбавлению» внутримолекулярных взаимодействий С–АН и С–МА более благоприятными межмолекулярными взаимодействиями АН–МА. И напротив, межмолекулярное взаимодействие МА с ММА является крайне неблагоприятным для смесей сополимеров СМА и СММА. Тем не менее рис. 3.6 показывает, что имеется большое окно совместимости частично благодаря сильным эндотермическим внутримолекулярным взаимодействиям между повторяющимися единицами, принадлежащими С и МА [44].

Для более простого случая, когда смесь включает два сополимера, состоящих из одинаковых мономеров типов 1 и 2, но различающихся по составу, уравнение (3.20) может быть записано в самой краткой форме:

$$B = B_{12}(\phi_2' - \phi_2'')^2, \quad (3.22)$$

где штрихи над объемными долями необходимы для внесения различия между двумя составами сополимеров.

Таким образом, композиционная устойчивость сополимера с самим собой может быть рассчитана для данного  $B_{12}$ . Область этой устойчивости как функцию молекулярной массы можно определить, уравнивая энергетический (уравнение 3.22) и энтропийный (уравнение 3.4) вклады в фазовую границу. В предположении одинаковых молекулярных весов и плотностей сополимеров, такой расчет дает:

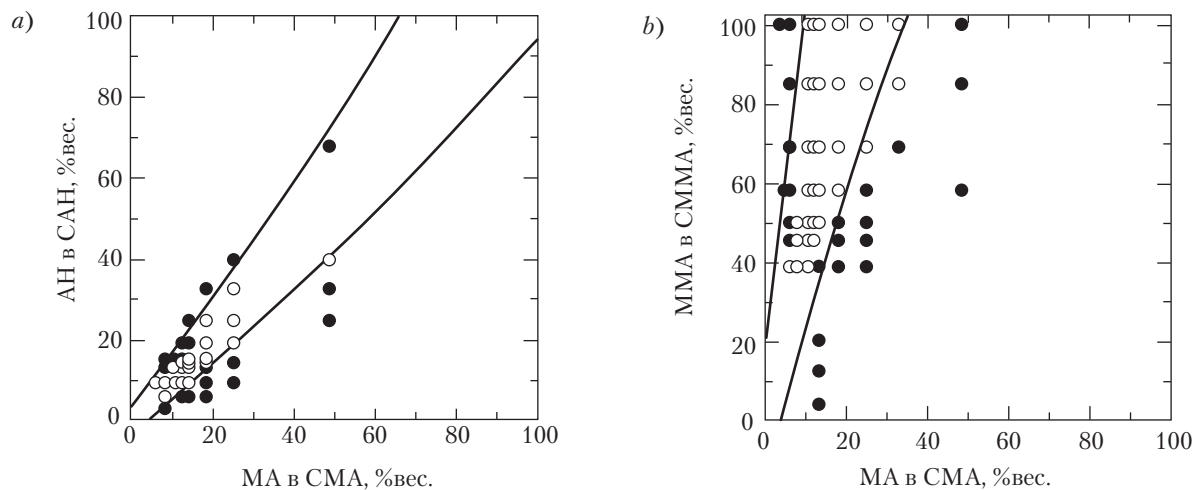


Рис. 3.6. Карты взаиморастворимости, полученные по измерениям смесей 50/50 сополимеров СМА с сополимерами САН (а) и СММА (б) — взаиморастворимыми (○) и взаимонерастворимыми (●). Слабое экзотермическое межмолекулярное взаимодействие между АН и МА улучшает взаиморастворимость по диагональной линии в смесях САН–СМА, тогда как очень неблагоприятное взаимодействие С–МА (по сравнению со взаимодействием С–ММА) вызывает смещение области взаиморастворимости в смесях СММА–СМА в сторону низкого содержания МА [44]



$$B = B_{12}(\phi_2' - \phi_2'')^2 = \frac{2\rho RT}{M} \quad (3.23)$$

Границы взаиморастворимости (сплошные линии на рис. 3.7) были рассчитаны с помощью этого выражения и ранее определенной величины  $B_{S/AN}$ . Экспериментальные результаты показывают, какое изменение состава допустимо в смесях сополимера САН, содержащего 19% АН, с другими сополимерами САН различного состава. Это предсказание хорошо совпадает с опубликованными данными для таких смесей и, по-видимому, отражает природу зависимости от молекулярного веса [70]. По мере того как  $M$  увеличивается, допустимое различие в составах сополимеров для смеси стремится к нулю, так как энтропийная движущая сила изменяется как  $M^{-1}$ .

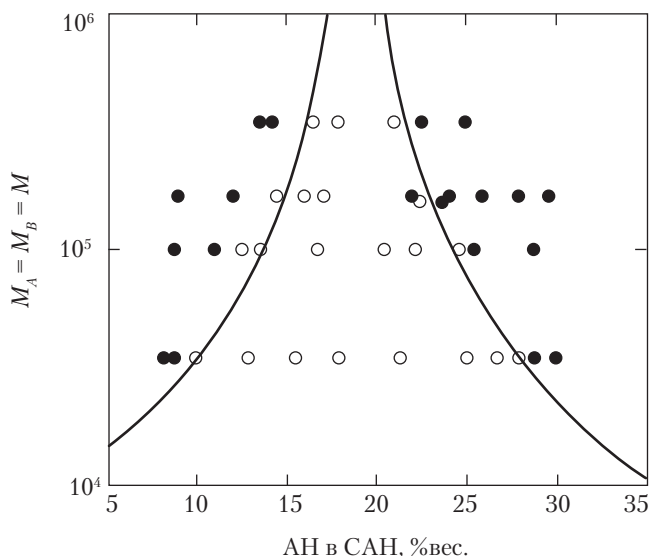


Рис. 3.7. «Самосовместимость» сополимеров САН, содержащих 19% АН, с другими сополимерами САН с различным содержанием АН как функция молекулярного веса: однофазные (О) и двухфазные (●) смеси, если судить по оптической прозрачности. Фазовая граница может быть рассчитана по уравнению (3.23) и надежно установленная оценка дает  $B_{S/AN} = 7,0 \text{ кал/см}^3$  [70]

**4. Смеси тройных сополимеров.** Следующим логическим расширением модели бинарных взаимодействий будет анализ бинарных смесей, в которых один из полимеров является тройным сополимером, построенным из повторяющихся единиц трех типов. Потенциально возможные смеси включают сочетания тройных сополимеров с гомополимерами, сополимерами и другими тройными сополимерами. Естественно, использование тройных сополимеров усложняет взаимодействия в смеси, но одновременно расширяет возможности получения новых более технологичных

смесей. Модель бинарного взаимодействия может быть полезна при разработке таких смесей.

Тем не менее работы по изучению смесей тройных сополимеров немногочисленны. Нишимото с сотр. [71] применил модель бинарного взаимодействия для систем тройных сополимеров, исследуя различные смеси гомополимеров, сополимеров и тройных сополимеров, все содержащие мономеры трех типов: стирол, метилметакрилат и акрилонитрил. На основе литературных данных о бинарных взаимодействиях было предсказано фазовое поведение смесей, которое оказалось в хорошем согласии с экспериментом. Менее убедительное согласие было получено Коуви с сотр. [72] на смесях тройных сополимеров стирола, акрилонитрила и ангидрида maleиновой кислоты.

## V. Другие методы оценки энергий взаимодействия

### A. Параметры растворимости

С известными ограничениями параметры растворимости можно использовать для исследования энергий бинарного взаимодействия. Основная идея этого подхода заключается в аппроксимации неизвестных взаимодействий между неодинаковыми молекулами как функций взаимодействий для чистых компонентов. Скэтчард и Гильдебранд ввели определение, что энергия смешения двух компонентов есть квадратичная функция объемных долей взаимодействующих компонентов. Этот результат служит основанием для уравнения (3.9), в котором параметр  $B_{ij}$  может быть записан как

$$B_{ij} = C_{ii} - 2C_{ij} + C_{jj}, \quad (3.24)$$

где  $C_{ii}$  и  $C_{jj}$  — плотности энергии когезии гомополимеров из чистых компонентов, а  $C_{ij}$  относится к кросс-взаимодействию неодинаковых пар [13, 73].

Плотность энергии когезии может рассматриваться как энергия в единице объема, необходимая для удаления молекул из их нормального положения в бесконечность. Это аналогично теплоте испарения жидкости. Для взаимодействия неодинаковых пар можно, пользуясь результатами работ Бертло [74] и Лондона [75] как прецедентами, задать  $C_{ij}$  как геометрическое среднее плотностей энергии сцепления чистых компонентов

$$C_{ij} = \sqrt{C_{ii}C_{jj}}. \quad (3.25)$$

Это допущение применимо непосредственно только к силам взаимодействия, которые по своей природе являются дисперсионными. Введем параметр растворимости через определение

$$\delta_i = \sqrt{C_{ii}}, \quad (3.26)$$

и тогда комбинация уравнений (3.24)–(3.26) дает

$$B_{ij} = (\delta_1 - \delta_2)^2. \quad (3.27)$$

(см. [73, 76]). Таким образом, можно сделать оценку для  $B_{ij}$  с помощью параметров растворимости. Строгим ограничением этого подхода является то, что на его основе невозможно предсказать экзотермические (отрицательные) взаимодействия. Это не так для модели бинарного взаимодействия, потому что в ней не используется результат, даваемый уравнением (3.25). Пол и Барлоу [2] показали, что для появления отрицательной энергии бинарного взаимодействия необходимо лишь очень небольшое отступление от среднегеометрического допущения. Учитывая все сказанное, мы приходим к выводу, что параметры растворимости могут дать лишь очень грубую оценку для эндотермических энергий бинарного взаимодействия.

## Б. Малоугловое нейтронное рассеяние

Малоугловое нейтронное рассеяние (МУНР) подробно описано в литературе [77] и в главах 8 и 12. Этот метод обсуждается здесь только для демонстрации его сильных сторон в оценке энергий бинарного взаимодействия полностью взаиморастворимых бинарных пар, которые не проявляют изменений в фазовом поведении при изменениях состава, молекулярному весу или температуры. В таких смесях системах взаимодействие не может быть оценено ни одним из методов, о которых шла речь выше, поскольку фазовые границы здесь не существуют; поэтому МУНР является особенно полезным инструментом в этой ситуации. Рассмотрим пример взаимодействия полифениленоксида (ПФО) с полистиролом (ПС), смеси которых полностью взаиморастворимы, и при нагревании нет разделения фаз. С точки зрения только фазового поведения взаимодействие можно охарактеризовать (только качественно) как весьма благоприятное. С другой стороны, измерения методом МУНР дают прямую оценку энергии взаимодействия ПФО–ПС. Разумеется, МУНР может применяться не только в указанном здесь случае, но также для любой смесовой системы, допускающей дейтерирование, необходимое для данного метода. Кроме требований к образцу, практическим ограничением является малодоступность нейтронной техники.

## В. Снижение точки плавления

Анализ снижения точки плавления может быть использован для изучения полимерных взаимодействий в тех случаях, когда компоненты смеси являются частично кристаллическими [78]. Ввиду того что химический потенциал полимера во взаиморастворимой смеси ниже, чем химический потенциал свободного полимера, температура, при которой кристаллы находятся в равновесии с взаиморастворимой аморфной фазой, будет пониженной, и, следовательно, понизится температура плавления. Это явление можно рассмотреть в рамках многих моделей, и получить оценку для энергии взаимодействия. Недавний обзор взаимодействий, которые оце-

нивались указанным способом, показывает, что полученные величины часто оказываются выше таковых, определенных другими методами, как правило, в несколько раз, но иногда даже на порядок величины, что, по-видимому, является результатом влияния морфологии [79]. Поэтому к величинам энергий взаимодействия, оцененным по уменьшению точки плавления, следует относиться с осторожностью. Эта проблема будет подробнее освещена в главе 6, где речь пойдет о кристаллических смесях.

## Г. Калориметрия

Прямые измерения теплоты смешения полимеров затруднены из-за высокой вязкости расплавов. Альтернативой является калориметрия молекул низкого молекулярного веса, являющихся аналогами интересующих нас полимеров [43]. Проблема этого метода — найти соединения, структура которых соответствует структуре полимера. Тем не менее этот метод успешно применялся в некоторых случаях, и результаты улучшили понимание связи между строением полимерных молекул и фазовым поведением смеси (см. главу 5).

## Д. Сорбция

Взаимодействие между полимерными молекулами в смеси может изучаться по сорбции малых молекул. Наблюдая за паровой фазой молекулы-зонда, находящейся в равновесном состоянии относительно бинарной смеси, и интерпретируя данные в рамках теории Флори-Хаггинса, можно получить оценку для энергии бинарного взаимодействия полимеров [78]. Чаще других экспериментальных методов, способных определять сорбционное равновесие, для этой цели применяется обращенная газовая хроматография. Однако было замечено, что выбор пробной молекулы может влиять на энергию взаимодействия, поэтому ценность этого метода остается под вопросом. Острота этой проблемы может быть уменьшена тщательным выбором пробных молекул.

## Е. Спектроскопия

Спектроскопические методы применялись для получения количественной информации о химически специфических взаимодействиях, таких как водородная связь [36] (см. главу 4). Когда механизмы взаимодействий хорошо поняты, можно получать количественную информацию об энергии взаимодействия. Чаще всего использовалась инфракрасная Фурье-спектроскопия, но другие спектроскопические методы, такие как ЯМР, эксимерная флуоресценция и безизлучательный перенос энергии.

## VI. Сводная таблица энергий бинарных взаимодействий

В табл. 3.3 собраны величины энергий взаимодействия, опубликованные в литературе. Список не претендует на полноту и служит, скорее, для получения начальных сведений о наиболее изученных бинарных парах. Во многих случаях документированы несколько источников. Эти данные дают определенные перспективы для работы в этой области, иллюстрируют степень подтверждения оценок величин различными методами, и позволяют почувствовать достоверность, с которой эти величины известны. Перед использованием приведенных величин читателю настоятельно рекомендуется обратиться к первоисточнику, чтобы ознакомиться с деталями эксперимента и теоретического анализа. В тех случаях, когда в оригинале сообщается параметр  $\chi$ , он пересчитывался в величину  $B_{ij}$  с помощью уравнения (3.2) для указанной температуры.

Таблица 3.3. Величины энергий бинарного взаимодействия

Бинарная пара	$B_{ij}$ (кал/см <sup>3</sup> )	Температура (°C)	Метод*	Литература
стирол/акрилонитрил	6,80	170	<i>B</i>	44
стирол/акрилонитрил	7,02	120	<i>A</i>	56
стирол/акрилонитрил	6,74	25	<i>B</i>	71
стирол/акрилонитрил	8,14	30	<i>B</i>	80
стирол/акрилонитрил	8,02	—	<i>B</i>	63
стирол/акрилонитрил	6,8	—	<i>B</i>	62
стирол/акрилонитрил	4,99–5,45	—	<i>B</i>	81–83
стирол/акрилонитрил	7,63	30	<i>E</i>	84
стирол/акрилонитрил	8,0	—	<i>B</i>	85
стирол/н-бутилакрилат	0,28	120	<i>B, C</i>	9
стирол/н-бутилметакрилат	0,01–0,27	140	<i>C</i>	9
стирол/трет-бутилакрилат	0,97–1,01	130	<i>B</i>	9, 86
стирол/трет-бутилакрилат	0,75	130	<i>B</i>	9
стирол/циклогексилметакрилат	–0,03	130	<i>B</i>	9
стирол/этилакрилат	0,86	120	<i>B, C</i>	9
стирол/этилметакрилат	–0,036	30	<i>B</i>	50
стирол/малеиновый ангидрид	10,7	170	<i>B</i>	44
стирол/малеиновый ангидрид	10,6	180	<i>B</i>	45
стирол/метилметакрилат	0,22	170	<i>B</i>	44
стирол/метилметакрилат	0,23	120	<i>A</i>	56
стирол/метилметакрилат	0,26	202	<i>C</i>	38
стирол/метилметакрилат	0,18	30	<i>H</i>	87
стирол/фенилметакрилат	0,33–0,39	130	<i>B</i>	9, 86
стирол/фенилметакрилат	0,20	130	<i>B</i>	9
стирол/н-пропилметакрилат	–0,031	30	<i>B</i>	50
стирол/поликарбонат	0,41	30	<i>E</i>	42
стирол/поликарбонат	0,37	180	<i>B</i>	45

Продолжение табл. 3.3

Бинарная пара	$B_{ij}$ (кал/см <sup>3</sup> )	Температура (°C)	Метод*	Литература
стирол/поликарбонат	0,43	50	<i>C</i>	41
стирол/поликарбонат	0,49	140	<i>B</i>	65
стирол/поликарбонат	0,61	140	<i>B</i>	65
стирол/поликарбонат	0,58–1,04	—	<i>E</i>	88
стирол/полифениленоксид	–0,52	140	<i>G</i>	89
стирол/полифениленоксид	–0,38	140	<i>B</i>	20, 90
стирол/полифениленоксид	–0,34	140	—	91
стирол/полифениленоксид	<–0,37	180	<i>A</i>	56
стирол/поликапролактон	0,09	60	<i>A</i>	56
стирол/тетраметилполикарбонат	–0,14	180	<i>A</i>	44
стирол/тетраметилполикарбонат	0,19	30	<i>E</i>	42
стирол/тетраметилполикарбонат	–0,14	160	<i>A</i>	11
стирол/тетраметилполикарбонат	–0,02	180	<i>B</i>	45
стирол/винилхлорид	0,27	100	<i>A</i>	56
$\alpha$ -метилстирол/акрилонитрил	7,96	150	<i>A</i>	56
$\alpha$ -метилстирол/акрилонитрил	5,33–6,03	—	<i>B</i>	92
$\alpha$ -метилстирол/метилметакрилат	0,12	150	<i>A</i>	56
$\alpha$ -метилстирол/поликапролактон	>0,09	60	<i>A</i>	56
$\alpha$ -метилстирол/полифениленоксид	0,06	25	<i>A</i>	56
$\alpha$ -метилстирол/тетраметил поликарбонат	0,18	180	<i>A</i>	56
$\alpha$ -метилстирол/винилхлорид	0,37	130	<i>A</i>	56
метилметакрилат/акрилонитрил	4,32	150	<i>A</i>	56
метилметакрилат/акрилонитрил	4,11	25	<i>B</i>	71
метилметакрилат/акрилонитрил	4,51	120	<i>B</i>	9
метилметакрилат/н-бутилакрилат	0,45	120	<i>B, C</i>	9
метилметакрилат/трет-бутилметакрилат	1,36–1,67	130	<i>B</i>	63
метилметакрилат/трет-бутилметакрилат	1,35	130	<i>B</i>	9
метилметакрилат/циклогексилмета- крилат	0,80–0,87	130	<i>B</i>	63
метилметакрилат/циклогексилмета- крилат	0,73	130	<i>B</i>	9
метилметакрилат/этилакрилат	0,11	120	<i>B, C</i>	9
метилметакрилат/этилакрилат	0,13	30	<i>C</i>	86
метилметакрилат/малеиновый ангидрид	7,18	170	<i>B</i>	44
метилметакрилат/метилакрилат	0,19–0,22	30	<i>C</i>	9, 86
метилметакрилат/фенилметакрилат	0,20–0,30	130	<i>B</i>	9, 86
метилметакрилат/фенилметакрилат	0,23	130	<i>B</i>	9
тетраметилполикарбонат/акрилонитрил	5,67	180	<i>A</i>	56
тетраметилполикарбонат/малеиновый ангидрид	10,0	170	<i>A, B</i>	44, 45
тетраметилполикарбонат/малеиновый ангидрид	9,6	180	<i>B</i>	45

Окончание табл. 3.3

Бинарная пара	$B_{ij}$ (кал/см <sup>3</sup> )	Температура (°C)	Метод*	Литература
тетраметилполикарбонат/поликапро- лактон	–1,98	68	<i>F</i>	93
тетраметилполикарбонат/поликапро- лактон	–1,8		<i>F</i>	94
тетраметилполикарбонат/поликарбонат	–0,45	68	<i>F</i>	93
тетраметилполикарбонат/поликарбонат	–0,22– –0,08	25	<i>G</i>	95
тетраметилполикарбонат/поликарбонат	–0,33	140	<i>B</i>	65
тетраметилполикарбонат/поликарбонат	–0,1	180	<i>B</i>	45
полифениленоксид/акрилонитрил	9,7–11,3	140	<i>B</i>	96, 97
полифениленоксид/акрилонитрил	>9,91	25	<i>A</i>	56
полифениленоксид/малеиновый ангидрид	13,4–16,6	140	<i>B</i>	44, 96
полифениленоксид/малеиновый ангидрид	14,7	180	<i>B</i>	44
акрилонитрил/малеиновый ангидрид	–0,31	170	<i>B</i>	44
акрилонитрил/малеиновый ангидрид	–0,38	30	<i>B</i>	50
акрилонитрил/циклогексилметакрилат	6,56–6,90	130	<i>B</i>	9, 86
акрилонитрил/циклогексилметакрилат	6,66	130	<i>B</i>	9
акрилонитрил/н-бутилакрилат	6,63	120	<i>B</i>	9
акрилонитрил/трет-бутилметакрилат	6,05–6,40	130	<i>B</i>	9, 86
акрилонитрил/трет-бутилметакрилат	6,42	130	<i>B</i>	9
акрилонитрил/капролактон	4,62	60	<i>A</i>	56
акрилонитрил/этилакрилат	5,01	120	<i>B</i>	9
акрилонитрил/этилметакрилат	5,33	30	<i>B</i>	50
акрилонитрил/фенилметакрилат	4,35–4,42	130	<i>B</i>	9, 86
акрилонитрил/фенилметакрилат	4,47	130	<i>B</i>	9
акрилонитрил/н-пропилметакрилат	5,85	30	<i>B</i>	50
акрилонитрил/винилхлорид	4,24	130	<i>A</i>	56
поликарбонат/поликапролактон	–1,0	68	<i>F</i>	93
поликарбонат/поликапролактон	–0,4		<i>F</i>	98
поликарбонат/поликапролактон	–0,2	25	<i>E</i>	99
поликарбонат/поликапролактон	0		<i>F</i>	100
поликарбонат/малеиновый ангидрид	8,3	180	<i>B</i>	45
поликарбонат/метилметакрилат	0,074	150	<i>C</i>	41

\* *A* = анализ фазовой диаграммы НКТР; *B* = анализ границ взаиморастворимости сополимеров; *C* = критический молекулярный вес; *D* = светорассеяние в смесях полимер-полимер-растворитель; *E* = теплоты смещения аналогов; *F* = снижение точки плавления; *G* = малоугловое рассеяние нейтронов; *H* = светорассеяние в тройном растворе полимер-полимер-растворитель. VII. Предсказание и анализ межфазного взаимодействия

Как было показано в этой главе, энергии бинарного взаимодействия играют важную роль в определении фазового поведения полимерных смесей. Эти взаимодействия также важны в системах с разделенными фазами, поскольку они существенно влияют на межфазные границы. Последнее явление воздействует на морфологию (через поверхностное натяжение) в расплавленном состоянии, и адгезию (через толщину межфазного слоя) в твердом состоянии. Таким образом, величины  $B_{ij}$ , собранные в табл. 3.3, можно использовать для прогноза фазового поведения во взаиморастворимых смесях, или свойств межфазной границы в несовместимых смесях. Количественное соотношение между термодинамической энергией взаимодействия и свойствами межфазного слоя было впервые предложено Гельфандом и Тагами [101]. Обобщенная теория, сформулированная Гельфандом и Сапсом [102] для полимеров с бесконечным молекулярным весом описывает толщину межфазного слоя  $\lambda$  как

$$\lambda = \sqrt{\frac{2RT}{B}} \left( \beta_A^2 + \beta_B^2 \right). \quad (3.28)$$

В этом выражении  $B$  — плотность энергии взаимодействия, а  $\beta$  связано с размером полимерного клубка с помощью уравнения

$$\beta_i = \sqrt{\frac{\rho_i}{6}} \left( \langle r_i^2 \rangle / M_i \right)^{1/2}, \quad (3.29)$$

где  $\langle r_i^2 \rangle$  — среднеквадратичное невозмущенное расстояние между концами цепи;  $M_i$  — молекулярный вес.

Подобным образом межфазное натяжение  $\gamma$  дается в тех же выражениях как

$$\gamma = \sqrt{\frac{RTB}{2}} (\beta_A + \beta_B) \left[ 1 + \frac{1}{3} \frac{(\beta_A - \beta_B)^2}{(\beta_A + \beta_B)^2} \right]. \quad (3.30)$$

Уравнения (3.28) и (3.30) предполагают бесконечный молекулярный вес у обоих компонентов; позднее Бросета с сотр. [103] распространил эту теорию на полимеры с конечными значениями молекулярного веса. Для смесей, включающих сополимеры, подходящей формой модели бинарного взаимодействия, описанной в предыдущих разделах этой главы, может быть замена в уравнениях (3.28) и (3.30) параметра  $B$ .

В целом предсказания для  $\lambda$  и  $\gamma$  коррелируют с экспериментальными данными с переменным успехом. Однако к этим сравнениям следует подходить с осторожностью, поскольку эксперимент требует высочайшей тщательности при приготовлении образцов, проведении опытов и интерпретации результатов. Кроме того, необходимо иметь в виду ограничения теории. Тем не менее в нескольких исследованиях, в которых указанные моменты были внимательно рассмотрены, получено впечатляющее согласие между теорией и экспериментом. Например, на рис. 3.8 сравниваются предсказания толщины межфазного слоя ПК–САН



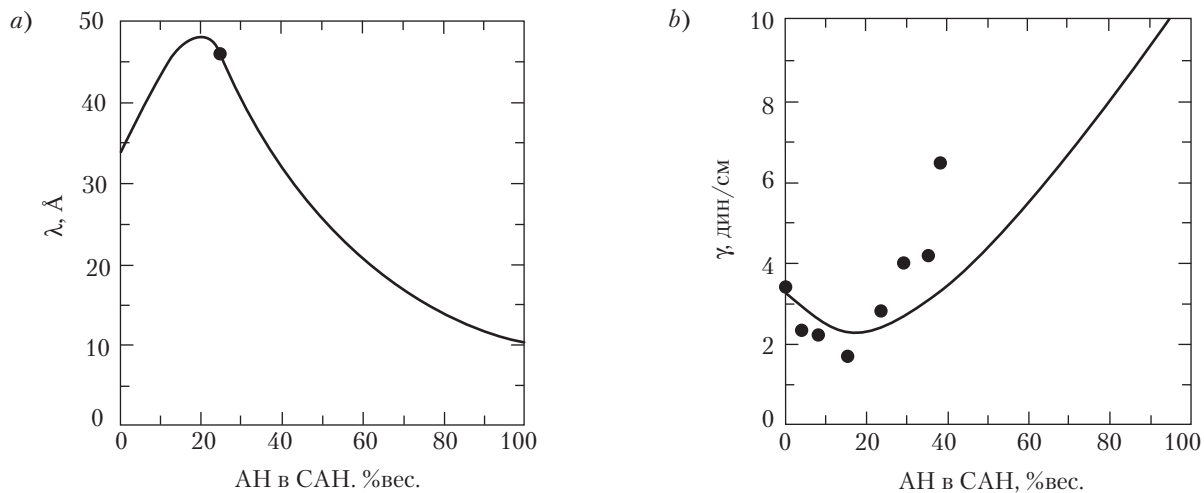
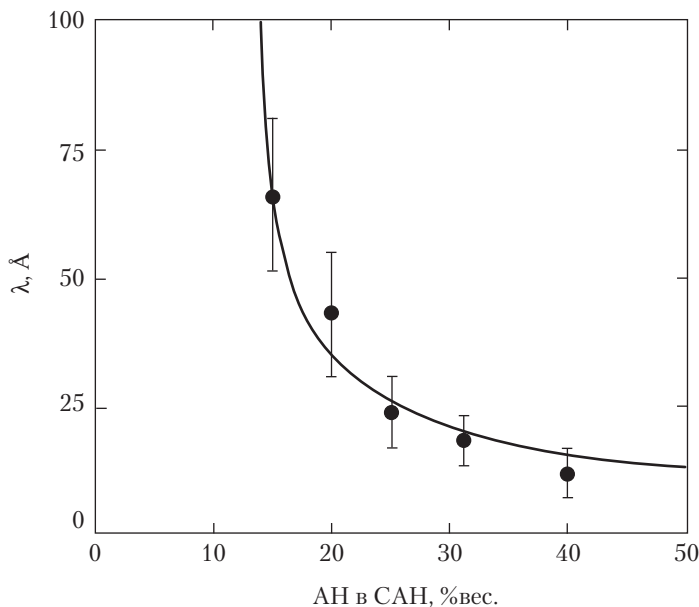


Рис. 3.8. Свойства межфазной границы ПК и САН в зависимости от состава сополимера [96:  $a$  — толщина межфазного слоя, рассчитанная по уравнению (3.28) и энергиям бинарного взаимодействия, взятым из литературных источников, сравнивается с измерением, выполненным методом отражения нейтронов [104];  $b$  — Расчет межфазного натяжения по уравнению (3.30) сравнивается с измерениями неустойчивости капиллярной струи [105]

и межфазного натяжения с результатами измерений, выполненных, соответственно, методами отражения нейтронов [104] и неустойчивости капиллярной струи [105].

Далее, на рис. 3.9 можно видеть результаты недавнего исследования [96], которые демонстрируют хорошее согласие между предсказаниями и измерениями методом отражения нейтронов толщины межфазного слоя ПФО–САН в зависимости от состава сополимера.



*Рис. 3.9.* Измерения методом отражения нейтронов и теоретическое предсказание толщины межфазного слоя ПФО–САН в зависимости от состава САН [96]. Предсказание выполнено на основе теории межфазного слоя Гельфанда с сотр. в сочетании с моделью бинарного взаимодействия. Слой экспоненциально расширяется при уменьшении содержания АН в сополимере, продвигаясь к пределу взаиморастворимости, в котором сополимеры САН, содержащие примерно 12 %вес. АН или меньше, растворимы в ПФО

Сочетая теорию Гельфанда и модель бинарного взаимодействия с ранее определенными энергиями бинарного взаимодействия, можно точно предсказать свойства межфазной границы взаимонерастворимой смеси сополимеров. И наоборот, обращая эту процедуру, можно использовать аккуратно измеренные свойства межфазного слоя для оценки неизвестных энергий взаимодействия. Однако до того как каждая из этих процедур получит практическое воплощение, необходима большая работа по проверке справедливости корреляций и определению ограничений.

## VII. Заключение

В этой главе сделан обзор модели бинарного взаимодействия в приближении среднего поля для оценки взаимодействий в сополимерных смесях. Этот формализм основан на использовании энергий бинарного взаимодействия, найденных описанными здесь различными экспериментальными методами; целью его является описание энергетики смешения повторяющихся единиц полимера. В качестве справочного материала в табл. 3.3 приведена таблица соответствующих энергетических параметров. Однако необходима еще кропотливая работа по расширению базы данных этих величин. Сочетая модель бинарного взаимодействия и теорию Флори–Хаггинса или теорию уравнения состояния, мы можем моделировать или предсказывать фазовое поведение смеси, как это было продемонстрировано для нескольких сополимерных смесей. Информация, полученная применением этих методов, может быть использована для создания и оптимизации новых полимерных смесей. Приближение среднего поля также может применяться для предсказания свойств межфазного слоя во взаимонерастворимых полимерных смесях.

## VIII. Литература

1. P.J. Flory, *J. Chem. Phys.*, 10, 51 (1942).
2. M.L. Huggins, *J. Chem. Phys.*, 9, 440 (1941).
3. P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, New York, 1953.
4. R. Koningsveld and H.A.G. Chermin, *Proc. R. Soc. London A*, 319, 331 (1970).
5. R. Koningsveld and L.A. Kleintjens, *J. Polym. Sci.: Polym. Symp.*, 61, 221 (1977).
6. I.C. Sanchez and R.H. Lacombe, *Macromolecules*, 11, 1145 (1978).
7. I.C. Sanchez, «Polymer Phase Separation», in *Encyclopedia of Physical Science and Technology*, Vol. 13, R.A. Meyers (ed.), Academic Press, New York, 1992, p. 1.
8. I.C. Sanchez and C.G. Panayiotou, «Equation of State Thermodynamics of Polymer and Related Solutions», in *Models of Thermodynamic and Phase Equilibrium Calculations*, S.I. Sandler (ed.), Marcel Dekker, Inc., New York, 1994, p. 187.
9. J. Chu and D.R. Paul, *Polymer*, 40, 2687 (1999).
10. T.A. Callaghan, «Molecular Structural Design of Polymer Blends», Ph.D. Dissertation, The University of Texas at Austin (1992).
11. C.K. Kim and D.R. Paul, *Polymer*, 33, 1630 (1992).
12. R. Simha and H. Branson, *J. Chem. Phys.*, 12, 253 (1944).
13. G. Scatchard, *Chem. Rev.*, 7, 321 (1931).
14. R.L. Scott, *J. Polym. Sci.*, 9, 423 (1952).
15. W.H. Stockmayer, L.D.J. Moore, M. Fixman, and B.N. Epstein, *J. Polym. Sci.*, 16, 517 (1955).
16. S. Krause, *J. Polym. Sci.*, 35, 558 (1959).
17. S. Krause, A.L. Smith, and M.G. Duden, *J. Chem. Phys.*, 43, 2144 (1965).
18. R.J. Roe and W.C. Zin, *Macromolecules*, 13, 1221 (1980).

19. R.P. Kambour, J.T. Bendler, and R.C. Bopp, *Macromolecules*, 16, 753 (1983).
20. G. ten Brinke, F.E. Karasz, and W.J. MacKnight, *Macromolecules*, 16, 1827 (1983).
21. D.R. Paul and J.W. Barlow, *Polymer*, 25, 487 (1984).
22. A.C. Balazs, F.E. Karasz, W.J. MacKnight, I.C. Sanchez, and I.R. Epstein, *Poly. Prep.*, 26, 241 (1985).
23. A.C. Balazs, I.C. Sanchez, I.R. Epstein, F.E. Karasz, and W.J. MacKnight, *Macromolecules*, 18, 2188 (1985).
24. A.C. Balazs, F.E. Karasz, W.J. MacKnight, H. Ueda, and I.C. Sanchez, *Macromolecules*, 18, 2784 (1985).
25. H. Cantow and O. Schulz, *Polymer Bulletin*, 15, 449 (1986).
26. P.D. Olmsted and S.T. Milner, *Macromolecules*, 27, 1964 (1994).
27. M.E. Galvin, *Macromolecules*, 24, 6354 (1991).
28. C. Zhikuan and F.E. Karasz, *Macromolecules*, 25, 4716 (1992).
29. M.T. Shaw, «Preparation of Blends», in *Polymer Blends and Mixtures*, D.J. Walsh, J.S. Higgins, and A. Maconnachie (eds.), Martinus Nijhoff Publishers, London, 1985, p. 57.
30. L. Zeman and D. Patterson, *Macromolecules*, 5, 513 (1972).
31. A. Robard, D. Patterson, and G. Delmas, *Macromolecules*, 10, 706 (1977).
32. E.M. Woo, J.W. Barlow, and D.R. Paul, *J. Polym. Sci.: Polym. Symp.*, 71, 137 (1984).
33. A.K. Nandi, B.M. Mandal, and S.N. Bhattacharyya, *Macromolecules*, 18, 1454 (1985).
34. M. Nishimoto, H. Keskkula, and D.R. Paul, *Polymer*, 32, 272 (1991).
35. L. Bohn, «Compatible Polymers», in *Polymer Handbook*, J. Brandrup and E.H. Immergut (eds.), Wiley (Interscience), New York, 1975, p. III–211.
36. M.M. Coleman, J.F. Graf, and P.C. Painter, *Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends*, Technomic, Lancaster, PA, 1991.
37. R.P. Kambour, P.E. Gundlach, I.C.W. Wang, D.W. White, and G.N. Yeager, *Polym. Comm.*, 29, 170 (1988).
38. T.A. Callaghan and D.R. Paul, *Macromolecules*, 26, 2439 (1993).
39. S. Janssen, D. Schwahn, K. Mortensen, and T. Springer, *Macromolecules*, 27, (1994).
40. B. Hammouda and B. Bauer, *Macromolecules*, 28, 4505 (1995).
41. T.A. Callaghan and D.R. Paul, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 32, 1813 (1994).
42. S. Ziaee and D.R. Paul, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 35, 489 (1997).
43. H. Keskkula, D.R. Paul, and J.W. Barlow, «Polymer Blends», in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 19, John Wiley & Sons, 1996, p. 837.
44. P.P. Gan and D.R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, 54, 317 (1994).
45. G.D. Merfeld and D.R. Paul, *Polymer*, 39, 1999 (1998).
46. M.E. Fowler, J.W. Barlow, and D.R. Paul, *Polymer*, 28, 1177 (1987).
47. H. Keskkula and D.R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, 31, 1189 (1986).
48. S.C. Chiu and T.G. Smith, *J. Appl. Polym. Sci.*, 29, 1781 (1984).
49. A.C. Fernandes, J.W. Barlow, and D.R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, 32, 5357 (1986).
50. G.R. Brannock, J.W. Barlow, and D.R. Paul, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 29, 413 (1991).
51. C.F. Hammer, *Macromolecules*, 4, 69 (1971).
52. S.H. Goh, D.R. Paul, and J.W. Barlow, *Polym. Eng. Sci.*, 22, 34 (1982).
53. P. Alexandrovich, F.E. Karasz, and W.J. MacKnight, *Polymer*, 18, 1022 (1977).

54. M. Nishimoto, H. Keskkula, and D.R. Paul, *Polymer*, 32, 1274 (1991).
55. G.D. Merfeld, «Copolymer Blend Phase Behavior and Characterization by Light Scattering and Neutron Reflectivity», Ph.D. Dissertation, The University of Texas at Austin (1998).
56. P.P. Gan, A.R. Padwa, and D.R. Paul, *Polymer*, 35, 1487 (1994).
57. A.C. Fernandes, J.W. Barlow, and D.R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, 32, 5481 (1986).
58. K. Takakuwa, S. Gupta, and D.R. Paul, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 32, 1719 (1994).
59. T. Shiomi, F.E. Karasz, and W.J. MacKnight, *Macromolecules*, 19, 2274 (1986).
60. J.M.G. Cowie, E.M. Elempuru, J.H. Harris, and I.J. McEwen, *Makromol. Chem., Rapid Commun.*, 10, 691 (1989).
61. S.Y. Bell, J.M.G. Cowie, and I.J. McEwen, *Polymer*, 35, 786 (1994).
62. M. Nishimoto, H. Keskkula, and D.R. Paul, *Macromolecules*, 23, 3633 (1990).
63. P.P. Gan, «Determination of Binary Interaction Energies from Phase Behavior of Copolymer Blends», Ph.D. Dissertation, The University of Texas at Austin (1994).
64. P.P. Gan, A.R. Padwa, and D.R. Paul, *Polymer*, 35, 3351 (1994).
65. C.K. Kim and D.R. Paul, *Polymer*, 33, 4941 (1992).
66. J.H. Kim, J.W. Barlow, and D.R. Paul, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 27, 223 (1989).
67. K. Ikawa, S. Tanaka, and K. Ueno, *Polym. Networks Blends*, 3, 31 (1993).
68. J.M.G. Cowie, L.M. Watson, and I.J. McEwen, *Polymer Bulletin*, 31, 729 (1993).
69. J.M.G. Cowie, V.M.C. Reid, and I.J. McEwen, *Polymer*, 31, 905 (1990).
70. B.J. Schmitt, R.G. Kirste, and J. Jelenic, *Makromol. Chem.*, 181, 1655 (1980).
71. M. Nishimoto, H. Keskkula, and D.R. Paul, *Polymer*, 30, 1279 (1989).
72. J.M.G. Cowie, R. Ferguson, I.J. McEwen, and V.M.C. Reid, *Polymer*, 35, 1473 (1994).
73. J.H. Hildebrand and R.L. Scott, *The Solubility of Nonelectrolytes*, Reinhold, New York, 1950.
74. D. Berthelot, *Compt. Rend.*, 126, 1703, 1857 (1898).
75. F. London, *Trans. Faraday Soc.*, 33, 8 (1937).
76. J.H. Hildebrand, J.M. Prausnitz, and R.L. Scott, *Regular and Related Solutions*, van Nostrand Reinhold, New York, 1970.
77. J.S. Higgins and H.C. Benoit, *Polymers and Neutron Scattering*, Clarendon, New York, 1994.
78. L.M. Robeson and A.B. Furtek, *J. Appl. Polym. Sci.*, 23, 645 (1979).
79. P.P. Gan and D.R. Paul, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 33, 1693 (1995).
80. G.R. Brannock, J.W. Barlow, and D.R. Paul, *J. Polym. Sci.: Polym. Phys. Edn*, 28, 871 (1990).
81. J.M.G. Cowie and D. Lath, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 16, 103 (1988).
82. J.M.G. Cowie, E.M. Elempuru, and I.J. McEwen, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 29, 407 (1991).
83. J.M.G. Cowie, R. Ferguson, and I.J. McEwen, *Polymer*, 35, 792 (1994).
84. S. Ziaee and D.R. Paul, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 35, 831 (1997).
85. J.D. Keitz, J.W. Barlow, and D.R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, 29, 3131 (1984).
86. J.M.G. Cowie, R. Ferguson, M.D. Fernandez, M.J. Fernandez, and I.J. McEwen, *Macromolecules*, 25, 3170 (1992).
87. T. Fukuda, M. Nagata, and H. Inagaki, *Macromolecules*, 19, 1411 (1986).
88. C.A. Cruz, J.W. Barlow, and D.R. Paul, *Macromolecules*, 12, 726 (1979).

89. A. Maconnachie, R.P. Kambour, D.M. White, S. Rostami, and D.J. Walsh, *Macromolecules*, 17, 2645 (1984).
90. G. ten Brinke, E. Rubinstein, F.E. Karasz, W.J. MacKnight, and R. Vukovic, *J. Appl. Phys.*, 56, 2440 (1984).
91. R.J. Composto, J.W. Mayer, E.J. Kramer, and D.M. White, *Phys. Rev. Lett.*, 57, 1312 (1986).
92. J.M.G. Cowie and E.M. Elexpuru, *Eur. Polym. J.*, 28, 623 (1992).
93. C.K. Kim and D.R. Paul, *Polym. Eng. Sci.*, 34, 24 (1994).
94. A.C. Fernandes, J.W. Barlow, and D.R. Paul, *Polymer*, 27, 1799 (1986).
95. E.H. Hellmann, G.P. Hellmann, and A.R. Rennie, *Colloid Polym. Sci.*, 269, 343 (1991).
96. G.D. Merfeld, A. Karim, B. Majumdar, S.K. Satija, and D.R. Paul, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 36, 3115 (1998).
97. J. Kressler and H.W. Kammer, *Acta Polymer*, 38, 600 (1987).
98. V.S. Shah, J.D. Keitz, J.W. Barlow, and D.R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, 32, 3863 (1986).
99. C.A. Cruz, J.W. Barlow, and D.R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, 23, 589 (1979).
100. J.M. Jonza and R.S. Porter, *Macromolecules*, 19, 1946 (1986).
101. E. Helfand and Y. Tagami, *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, 9, 741 (1971).
102. E. Helfand and A.M. Sapse, *J. Chem. Phys.*, 62, 1327 (1975).
103. D. Broseta, G.H. Fredrickson, E. Helfand, and L. Leibler, *Macromolecules*, 23, 132 (1990).
104. T.L. Mansfield, «Polymer Concentration Profiles and Methods of Surface Modification», Ph.D. Dissertation, University of Massachusetts (1993).
105. V.H. Watkins and S.Y. Hobbs, *Polymer*, 34, 3955 (1993).

## 4. Системы с водородной связью

Пол С. Пейнтер, Майкл М. Коулмэн

### I. Введение

Трудно сделать обзор любой области физики или физической химии полимеров, не отдав дань уважения основополагающему вкладу Пола Флори. То же самое относится и к полимерным смесям. Более 40 лет назад Флори писал в *Principles of Polymer Chemistry* [1]:

«Критическая величина свободной энергии взаимодействия для любой пары полимеров с высокой молекулярной массой столь мала, что можно сказать с большой степенью обобщения, что *два полимера с высокой молекулярной массой совместимы друг с другом только в том случае, если их свободная энергия взаимодействия благоприятствует этому (то есть если она отрицательна)*. Ввиду того что смешение пары полимеров, как и пары простых жидкостей, в подавляющем большинстве случаев имеет эндотермический характер, несовместимость химически непохожих полимеров следует рассматривать как правило, а совместимость — как исключение. Основные исключения имеют место в парах, обладающих полярными заместителями, которые положительно взаимодействуют друг с другом.»

На первый взгляд некоторые смеси сополимеров нарушают эту общую тенденцию, но фазовое поведение таких систем может быть все же интерпретировано в терминах простого приближения Флори в рамках модели «отторжения», рассмотренной в главе 3. В этой главе в центре нашего внимания будет смешение полимеров с полярными заместителями — «принципиальное исключение», отмеченное Флори. Говоря более конкретно, мы исследуем полимеры с особым типом полярных заместителей: таких, которые образуют водородную связь. Однако вновь мы обнаруживаем связь с работой Флори: на этот раз при описании обратимой ассоциации, которое имеется в приложении к статье о смешении неоднородных полимеров [2]. Это описание дает основу для рассмотрения взаимодействий через водородную связь путем использования так называемых моделей ассоциации, которые мы широко использовали в своей работе, и которые обсудим достаточно подробно в этой главе.

Роль водородных связей в определении фазового поведения полимерных смесей примечательна с многих точек зрения. На практике можно взять определенные взаимонерастворимые или несовместимые пары полимеров, и образовать однофазную систему с помощью сополимеризации в каждую пару лишь нескольких функциональных групп подходящего типа. С теоретической точки зрения разработаны простые модели, великолепно предсказывающие фазовое поведение, то есть на их основе можно ясно представить себе, какие полимеры будут смешиваться или сколько определенных сополимерных единиц нам потребуется внедрить в данную цепь, чтобы получить однофазную систему. Наконец, число водородных связей в различных системах можно «подсчитать» с помощью инфракрасной спектроскопии, хотя, как обычно, «дьявол в мелочах», и эксперимент не так уж прост. Эта возможность подсчитать взаимодействия имеет два следствия. Во-первых, она предоставляет экспериментально определяемые параметры, которые можно использовать для предсказания фазового поведения. Во-вторых, она позволяет использовать то, что мы называем экранированием и/или эффектами связности, которые имеют общие и (как мы полагаем) очень важные выходы в проблему полимерных растворов и смесей, не образующих водородных связей. Ввиду наличия этого второго фактора, мы пришли к выводу, что более или менее исторический обзор того, как разрабатывались некоторые из этих моделей, и обсуждение экспериментальных и теоретических усилий, которые стимулировали различные переоценки и расширения теории будут наилучшим способом служить для введения читателя в эту область, и дадут ему, по крайней мере, представление о состоянии дел и о направлениях, в которых, как представляется, развиваются новые идеи. Соответственно, эта глава является во многих отношениях продолжением наших предшествующих монографий по этому предмету [3, 4], и поэтому мы сосредоточимся в основном на работах, выполненных в наших лабораториях.

## **II. Инфракрасная спектроскопия как детектор специфических взаимодействий в полимерных смесях**

Двадцать лет назад был всплеск интереса к использованию инфракрасной спектроскопии (и других методов) для определения типов специфических взаимодействий в различных полимерных системах — взаимодействий, которые, следуя Флори, рассматривались как предпосылки для образования однофазных смесей. Большая часть первых работ была выполнена на известных взаиморастворимых смесях, которых в то время было немного. Лишь в полярных системах, таких как смеси поливинилхлорида (ПВХ) с сополимером этилена с винилацетатом (ЭВА) было найдено кое-что полезное, но и эти наблюдения ограничивались регистрацией сдвигов частоты на несколько обратных сантиметров у одной или двух из полос поглощения. Полученная информация была, таким образом, весьма ограниченной и, в лучшем случае, давала разумное объяснение известному фазовому поведению.



В то же время несколько исследовательских групп, включая нашу группу, сделали следующий логический шаг по «лестнице силы взаимодействий» и начали изучать смеси с водородной связью. Мы по-прежнему занимались спектроскопией, но теперь стало возможно наблюдать гораздо более сильные изменения. Например, на рис. 4.1 сравниваются недавно записанные инфракрасные спектры (в области валентных колебаний карбонильных групп) двух различных смесовых композиций, одна из которых состояла из статистического сополимера диметилбутадиена с 4-винилфенолом с содержанием 24 %вес. 4-винилфенола (ДМБВФ [24]), а другая представляла собой статистический сополимер этилена с винилацетатом, содержащий 18 %вес. винилацетата (ЭВА [70]) [6]. В спектре имеются две полосы, относительная интенсивность которых изменяется систематически в зависимости от состава: одна из этих полос, лежащая в области  $1740\text{ см}^{-1}$ , принадлежит «свободным», не вступившим в водородную связь карбонильным группам, а другая относится к вовлеченным в водородную связь группам ( $1710\text{ см}^{-1}$ ). Здесь необходимо отметить несколько важных пунктов. Во-первых, при температуре выше  $T_g$  имеется динамическое равновесие распада и восстановления водородных связей, стимулированное тепловым движением. (В инфракрасном спектре мы видим две полосы, а не усредненные, «размазанные» контуры, потому что «время жизни» водородной связи на много порядков величины превышает время колебательной релаксации.) Соответственно, доли свободных и связанных групп изменяются не только с изменением состава, но и с температурой. Наконец, получив отношение коэффициентов поглощения двух полос, мы смогли бы определить доли карбонильных групп, участвующих в межмолекулярных взаимодействиях (то есть в данном примере число водородных связей между фенольными гидроксилами и ацетоксикарбонильными группами). Мы показали, как сделать этот подсчет [5], но на данный момент, мы не очень хорошо представляем, что делать с этой информацией.

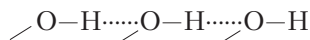
Инфракрасная спектроскопия является, возможно, наиболее мощным из имеющихся методов изучения водородных связей, что ясно даже из беглого просмотра классической книги Пиментела и Мак-Клеллана [7] (в частности).

При этом большая часть исследований сосредоточена на изучении валентного колебания А-Н в системах с водородными связями типа А-Н...В. В этом случае вновь наблюдаются две полосы, относящиеся к связанным и свободным группам А-Н, но полоса связанных групп сильная и широкая, тогда как полоса свободных групп проявляется в виде очень слабого плеча в спектрах чистых компонентов или концентрированных растворов. Поэтому многочисленные исследования водородных связей в низкомолекулярных материалах проводятся в разбавленных растворах, где полоса свободных групп намного интенсивнее и может быть точно измерена. Наши исследования смесей иные; они существенно сфокусированы на группе В, то есть на полосе валентных колебаний в системе



Эта полоса оказывается гораздо более удобной для анализа. Мы также поняли, что фазовое поведение зависит (среди многих других факторов) от баланса между

межмолекулярными водородными связями, или «интерассоциацией», как показывалось выше, и «самоассоциацией», в данном случае групп ОН винилфенольных единиц:



Эти группы ОН связаны водородной связью в виде цепей. Очевидно, что переходя от чистых компонентов к смеси, должен иметь место вклад в свободную энергию от разрыва определенного числа водородных связей ОН...ОН и образования некоторого числа водородных связей ОН...О=C<. Оба эти конкурирующие эффекта имеют сильную зависимость от состава и температуры.

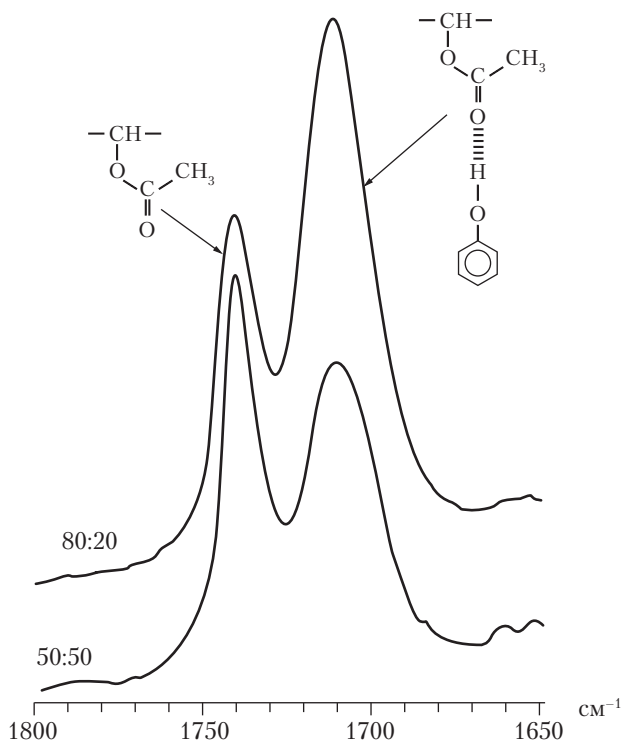


Рис. 4.1. Область валентных колебаний инфракрасного спектра смесей сополимеров диметилбутадиен-винилфенола с сополимером этилен-винилацетат. Верхний спектр: смесь 80:20 %вес.; нижний спектр: 50:50 %вес.

Хотя мы можем определить степень интерассоциации в этих типах смесей, мы не можем определить степень самоассоциации в чистом ПВФ из-за относительно слабой интенсивности полосы свободных групп ОН в спектрах отлитых пленок этого полимера. Чтобы провести такие измерения, нам потребовалось бы раство-

ритель полимер в «инертном» (то есть не образующем водородных связей) растворе, например, в циклогексане. Однако в отличие от своих низкомолекулярных аналогов, самоассоциирующие полимеры обычно не растворяются в таких растворителях и в любом случае возникают проблемы исключенного объема, связанные с измерениями в разбавленном полимерном растворе. В результате этого в наших исследованиях ПВФ-содержащих смесей мы сделали некоторые допущения, смысл которых будет изложен ниже.

### III. Модели ассоциации: интуитивный первый шаг

Впервые мы познакомились с так называемыми моделями ассоциации в статье Нагаты [8]. Затем, отталкиваясь от этого источника, мы быстро нашли обширную литературу, в которой целью было понимание поведения простых алкоголь-углеводородных смесей. Этот подход заслуживает детального изучения, поскольку он не только дает точно такой же результат, как другие, более формальные механистические модели, но также предоставляет возможность явно увидеть связь между спектроскопическими измерениями и терминами, описывающими свободную энергию водородной связи.

Пригожин с сотр. [19] в их классической книге по растворам указывали, что не существует (на то время) удовлетворительной теории систем, в которых имеются сильные ориентационные эффекты, такие, например, как водородная связь. Они предположили, что подобные растворы можно обсуждать в терминах «комплексов», существующих в допущении химического равновесия между «мономерными» ассоциированными компонентами. Флори [2, 10], Тобольский и Блац [12] адекватно описали статистическую механику систем с обратной ассоциацией на уровне 1940-х годов, однако исходной точкой появления публикаций, которые представляли для нас интерес, стала более поздняя статья Кречмера и Вибе [13], в которой было, фактически, получено выражение для свободной энергии простым выписыванием уравнений Флори для энтропии смешения равновесных распределений группировок, найденных в смеси, по отношению к чистому состоянию. Процедура для реализации этого преимущественно термодинамического приближения заключается в следующих пунктах:

1) структурные единицы или комплексы связываются в цепи. (На самом деле, это не обязательное допущение);

2) существует равновесное распределение длин цепей, которое изменяется с составом (и температурой);

3) исходя из уравнений Флори, можно написать выражение для свободной энергии смешения этих структурных единиц (то есть мономеров, димеров, ...  $h$ -меров) друг с другом и с неассоциирующим растворителем относительно соответственного состояния, в котором молекулы изначально разделены и ориентированы (заметим, что существуют другие соответственные состояния, которые ведут к другим моделям ассоциации, но нам представляется соответственное состояние по Флори вполне адекватным);

4) шаг 3 повторяется для единиц, найденных в чистом состоянии;

5) полное изменение свободной энергии получается, когда выражение, найденное на шаге 3 или 4, вычитается из другого.

В принципе это приближение «идет в обход» некоторых правил статистической механики, допуская, что равновесное распределение заранее известно. При этом свободная энергия смеси относительно стандартного состояния Флори будет

$$\frac{\Delta G^*}{RT} = \sum n_{Bh} \ln \left( \frac{\Phi_{Bh}}{h} \right) + n_A \ln \Phi_A + (n_{BB}^h)^0 + (\text{члены с } z \text{ и } \sigma), \quad (4.1)$$

где суммирование ведется по всем  $h$ -мерам (то есть пара, связанная водородной связью – это 2-мер (димер), и т. д.);  $n_{BB}^h$  – число водородных связей  $B \dots B$ ;  $z$  и  $\sigma$  – соответственно координационное число решетки и параметр симметрии; компонент  $A$  в нашем примере – это «инертный растворитель», не вступающий в водородную связь (например, циклогенсан в фенолциклогексановых смесях). Тогда свободная энергия  $h$ -мера чистого  $B$  относительно соответственного состояния Флори:

$$\frac{\Delta G^0}{RT} = \sum n_{Bh}^0 \ln \left( \frac{\Phi_{Bh}^0}{h} \right) + (n_{BB}^h)^0 + (\text{члены с } z \text{ и } \sigma). \quad (4.2)$$

В обоих выражениях суммирование ведется по всем  $h$ -мерам ( $0 \rightarrow \infty$ ), что не является продуктивным, но результат, благодаря Пригожину [9], далее находит применение. Этот результат означает, что химический потенциал стехиометрического компонента равен химическому потенциалу мономера (например,  $\mu_B = \mu_{B1}$  и  $\mu_A = \mu_{A1}$  в системе, в которой компонент  $A$  также связан водородной связью). Свободная энергия может быть представлена как

$$\Delta G = n_B \Delta \mu_{B1} + n_A \Delta \mu_{A1} \quad (4.3)$$

чтобы получить, в этом случае:

$$\frac{\Delta G}{RT} = n_B \ln \left( \frac{\Phi_{B1}}{\Phi_{B1}^0} \right) + n_A \ln \Phi_A + \left[ (n_{BB}^h) - (n_{BB}^h)^0 \right], \quad (4.4)$$

где  $\Phi_{B1}$  – объемная доля единиц  $B$ , не вовлеченных в водородную связь.

Отметим, что «физические» взаимодействия (то есть дисперсионные и слабые полярные силы) между различными единицами могут быть учтены простым добавлением параметра Флори  $\chi$ ; такие параметры неявно содержат комбинаториальный энтропийный член. Также стоит особо отметить, что это выражение для свободной энергии не содержит энергии или энтальпии образования водородной связи. Эти члены подразумеваются в том смысле, что они используются при определении равновесного распределения единиц – отсюда  $\Phi_{B1}$ ,  $n_{BB}^h$  и т. д. Более того, оказывается, что комплексы рассматриваются скорее как ковалентно связанные полимеры, чем переходные единицы. Мы вернемся к этому вопросу позже, но сейчас не будем забывать, что модели этих типов должны рассматриваться как инструменты для под-

счета взаимодействий, а ограничения, предполагающие образование водородной связи в виде цепей просто уходят, давая уравнение в таком же виде, как выражение Флори для энтропии смешения.

Нашей целью было применить этот подход к полимерам, поэтому было необходимо удалить «избыточный» комбинаториальный энтропийный компонент из этого выражения для смешения малых молекул, вовлеченных в водородную связь, чтобы получить выражение, описывающее только вклад водородных связей в свободную энергию  $\Delta G_H$ . Прежде всего, мы приняли, что член, который необходимо вычесть в приближении Флори, это  $n_B \ln \Phi_B + n_A \ln \Phi_A$ , что дает [14–16]:

$$\frac{\Delta G_H}{RT} = n_B \ln \left( \frac{\Phi_{B1}}{\Phi_{B1}^0} \right) - n_B \ln \Phi_B + \left[ (n_{BB}^h) - (n_{BB}^h)^0 \right]. \quad (4.5)$$

Что немедленно бросилось нам в глаза при анализе этого уравнения, так это то, что оно построено исключительно в выражениях числа или доли групп, участвующих в водородной связи, число которых можно рассчитать на основе ИК-спектроскопических измерений. Все, что было необходимо определить, это соотношение между стехиометрией водородной связи и долей свободных и связанных групп в терминах подходящих параметров (например, констант равновесия). Именно это мы и сделали [3, 14–16].

Разумеется, мы встретились с некоторыми трудностями. Большая часть систем, которые мы хотели исследовать, включала один самоассоциированный компонент (например, ПВФ, полиамиды, полиуретаны и т. д.), и другой, который не проявлял самоассоциацию, но имел функциональные группы, способные выступать в качестве «акцептора» протона водородной связи первого компонента (например, простые и сложные полиэфиры, полиакрилаты, полипиридины и т. д.). Типичный пример такой системы показан на рис. 4.2. Кроме того, хотя можно определить параметры самоассоциации в таких системах, как нейлоны и полиуретаны, многие из них кристаллизовались или были термически нестабильными. ПВФ и его смеси были наиболее удобны для анализа, в частности, потому, что винилфенол можно было легко подвергнуть сополимеризации с другими компонентами, такими как стирол, что позволяло исследовать смеси, проявляющие широкий спектр фазового поведения. Однако мы не смогли измерить константы самоассоциации для ПВФ непосредственно. К этой проблеме вернемся в следующем разделе.

Задача простого конкурентного равновесия уже обсуждалась в литературе (например, [8]), и результат может быть записан в виде

$$\frac{\Delta G}{RT} = n_B \ln \left( \frac{\Phi_{B1}}{\Phi_{B1}^0} \right) - n_A \ln \Phi_{A1} + \left[ (n_{BB}^h) - (n_{BB}^h)^0 \right] + n_{AB} - \left( \frac{\Delta S_{exc}}{R} \right), \quad (4.6)$$

где  $n_{AB}^h$  — число водородных связей  $AB$  (то есть фенольные гидроксил-ацетоксикарбонильные водородные связи,  $\text{OH} \cdots \text{O}=\text{C}<$ , как показано на рис. 4.2). Нам вновь необходимо вычесть член «избыточной» энтропии, чтобы получить вклад в энергию смешения только водородных связей:

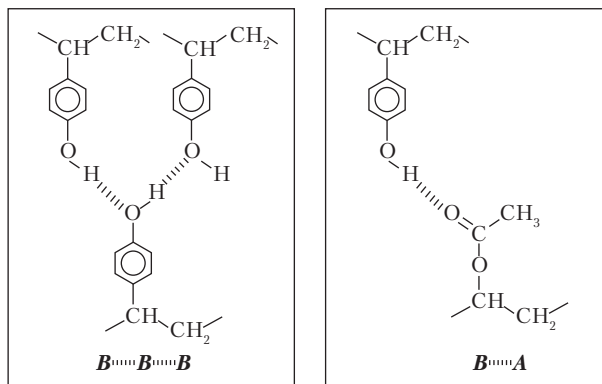


Рис. 4.2. Водородная связь в поливинилфеноле (самоассоциация) и смесях поливинилфенол–полиметилметакрилат (взаимная ассоциация)

$$-\left(\frac{\Delta S_{exc}}{R}\right) = n_B \ln \Phi_B + n_A \ln \Phi_B, \quad (4.7)$$

как уже говорилось выше. Впоследствии мы увидим, что это выражение оказывается корректным. Однако оно дает любопытные результаты! Первая система, которую мы исследовали, пользуясь этим подходом, была смесь аморфный полиуретан–простой полиэфир [14]. В этой смеси с помощью ИК-спектроскопических измерений, можно прямо определить параметры, описывающие как самоассоциацию, так и межкомпонентную ассоциацию. Этими параметрами являются константы равновесия, определенные по Флори [2] (связанные с константами химического равновесия, но не равные им). Мы опишем эти параметры позже, но константа самоассоциации (уретан–уретан),  $K_b$ , оказалась равной 205 безразмерных единиц, тогда как константа взаимной ассоциации (уретан–эфир),  $K_a$ , была найдена равной 10 безразмерных единиц. Эти константы позволили сделать расчет  $\Phi_{B1}$ ,  $\Phi_{A1}$ , и т. д., а отсюда и  $\Delta G_H$  для любого состава. Мы обнаружили, что хотя эти смеси были взаиморастворимыми,  $\Delta G_H$ , рассчитанное с помощью члена  $\Delta S_{exc}$ , описанного в уравнении (4.7), было положительным! Тот факт, что  $K_a$  было намного меньше, чем  $K_b$ , о чем-то говорило нам, но в тот момент мы не знали о чем. Вместо этого мы пришли к убеждению, что сделали ошибку с соответственными состояниями. Наш аргумент заключался в том, что величина  $\Delta G_H$  должна оцениваться относительно смеси, в которой распределение водородных связей, полученное для чистого полиуретана, не изменялось при смешении с полиэфиром, так что

$$-\frac{\Delta S_{exc}}{R} = \frac{n_B}{\bar{h}^0} \ln \Phi_B + n_A \ln \Phi_B. \quad (4.8)$$

Здесь  $\bar{h}^0$  – среднечисленная длина цепи водородных связей в чистом B, что эффективно делает первый член в уравнении (4.8) очень малым. Это также означает, что величина  $\Delta G_H$  фактически, может быть только отрицательной! Нашим конеч-

ным уравнением стало модифицированное уравнение Флори–Хаггинса, которое можно записать в виде (считая на моль ячеек решетки)

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = \frac{\Phi_A}{M_A} \ln \Phi_A + \frac{\Phi_B}{M_B} \ln \Phi_B + \Phi_A \Phi_B \chi + \frac{\Delta G_H}{RT}, \quad (4.9)$$

где  $\Delta G_H$  теперь рассчитывается с использованием коррекции на избыточную энтропию, даваемую уравнением (4.8).

Теперь можно рассчитать  $\Delta G_H$  для любой системы, доступной для ИК-спектроскопического анализа. Мы поняли, что если мы сможем оценить  $\chi$ , учитывая «физические» или неспецифические взаимодействия, то мы сможем получить прогностическую теорию (естественно, в предположении, что можно пренебречь такими факторами, как свободный объем, о чем мы поговорим позже). Мы решили посмотреть, могут ли параметры растворимости дать, по крайней мере, приблизительное значение для  $\chi$ . К несчастью, многие из параметров растворимости, которые мы нашли в литературе, были рассчитаны с использованием данных по теплоте испарения из систем с водородной связью, которая охватывает все. Нам же были нужны параметры, которые отражали бы только дисперсионные и слабые полярные силы, поэтому мы составили свой собственный набор из оригинальных данных [3, 17]. Отметим, что здесь много тонкостей, и заинтересованным читателям следует обратиться к оригинальной работе. Но в любом случае, будучи вооружены параметрами растворимости (которые всегда сомнительны), выражением для водородной связи (которое, как оказывается, имеет неправильное стандартное состояние) и решением исследовать множество систем, для которых мы не знали и не могли измерить константы равновесия самоассоциации (например, ПВФ), мы намерились предсказать фазовое поведение. Ответ восхитительно хорош! Заметим, что в данном случае мы также развили решеточную модель типа Флори, которая дала нам результаты как ассоциативная модель [18] (при подгонке соответственных состояний); однако мы не будем больше к этому возвращаться.

## IV. Сравнение некоторых экспериментальных результатов с теоретическими предсказаниями

### А. Определение параметров, описывающих количество водородных связей

Как упоминалось выше, ПВФ и его сополимеры (по многим причинам) являются особенно удобными для изучения фазового поведения смесей, но мы не могли непосредственно получить константы ассоциации из-за его нерастворимости в «инертных» растворителях. Поэтому мы сделали допущение, что ассоциация фенольных единиц не изменяется существенно при их встраивании в полимерные цепи, так что мы могли использовать константы самоассоциации, полученные из исследований фенола и 4-этилфенола. Как видим, здесь имеется эффект, связан

ный с проводимостью цепи, но наше приближение работало, потому что в широком диапазоне значений величин значимость имеет не абсолютные значения, а их отношения. Другими словами, выбирая разумные значения для констант самоассоциации, закрепляя эти величины и используя их в расчетах констант интерассоциации, мы можем воспроизвести экспериментальные значения доли свободных и связанных групп. Следовательно, можно рассчитать точные величины (в пределах экспериментальной ошибки) для  $\Delta G_H$  (см. уравнение 4.6). Это важный момент, поэтому стоит остановиться на нем чуть подробнее.

Самоассоциация фенола в различных растворителях широко исследовалась. На нас произвела особенно сильное впечатление работа Ветцеля и Лэди [19], в частности, потому, что в их статье присутствует почти забытая хорошая традиция табулирования и представления всех данных, так что мы смогли пересчитать константы, используя различные модели. Типичные спектры растворителей в средней и дальней инфракрасных областях приведены в работе [3], рис. 5.24. В спектре в средней ИК-области лежат полосы свободных групп ОН в области  $3600 \text{ см}^{-1}$ , и полосы вовлеченных в водородную связь  $h$ -меров в более низкочастотной области. В области первых обертонов имеется единственная полоса  $7055 \text{ см}^{-1}$ , принадлежащая свободным группам ОН. Для отсутствия полос связанных групп в этой области имеются спектроскопические причины, которые мы здесь не обсуждаем, но важно подчеркнуть, что измерения, проводимые в двух различных спектральных областях, существенно повышают точность последующих расчетов.

Из графиков зависимости интенсивности полосы свободных групп от состава (вновь отсылаем заинтересованного читателя к работе [3], рис. 5.25) можно рассчитать различные величины, но здесь есть два особо важных для нас пункта. Во-первых, данные для таких растворителей, как  $\text{CCl}_4$ , отличаются от данных для таких растворителей, как циклогексан. Отсюда ясно, что первый из них может слабо ассоциировать с фенолом [20]; поэтому мы предпочли циклогексан. Во-вторых, — и это более критично — данные не могут быть воспроизведены одним параметром, требуются, по крайней мере, два параметра. Эти параметры выводятся из различных моделей ассоциирования (то есть в форме линейных цепей, циклических пар или их различных комбинаций). Диэлектрические измерения не дают свидетельств, что фенол (и спирты) преимущественно ассоциируют в форме открытых цепей (см. обсуждение в работе [20]), но присутствует также кооперативный эффект, так что образование димеров описывается не такими же постоянными, как образование тримеров и более высоких мультимеров. Если мы примем, что  $B$  представляет самоассоциированную группу, такую как фенол, то получаем:



где  $K_h \neq K_{h-1} \dots \neq K_2$ .

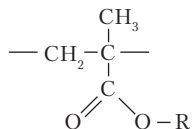


Очевидно, что модель, требующая бесконечного числа постоянных, не будет продуктивной, но, к счастью, использование только двух констант, одной для образования димеров ( $K_2$ ), и одной — для последующего образования мультимеров ( $K_B$ ), дает очень хорошее согласие с данными. Разумеется, возможно образование некоторого числа связанных водородной связью циклических групп, а также могут иметь место кооперативные эффекты, но в рамках нашей задачи это не играет роли. Все, что нам нужно, это параметры, которые в точности воспроизводят доли (и, следовательно, число) свободных и связанных групп. Эти величины являются единственными, которые входят в уравнение для свободной энергии.

Естественно, что при расчете фазового поведения также требуется знание того, как константы, которые мы используем, изменяются с температурой. Эта информация легко доступна из спектроскопических измерений в температурном диапазоне с последующим построением графиков Вант–Гоффа (см., например, рис. 5.26 в [3]). Из этих графиков получается энтальпия образования водородной связи, которая может быть использована для объяснения вариации константы равновесия, относительно некоторой стандартной температуры (мы брали 25 °C):

$$K_B = K_B^0 \exp \left[ -\frac{h_B}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T^0} \right) \right]. \quad (4.11)$$

Если даны константы самоассоциации ( $K_2$  и  $K_B$  для фенольных групп), мы рассчитываем константу  $K_A$ , которая описывает интерассоциацию, по данным исследований различных смесей. В нашей оригинальной работе мы сосредоточили основное внимание на поли-*n*-алкилметакрилатах, поскольку эти полимеры позволяют систематически варьировать как член, ответственный за водородную связь ( $\Delta G_H$ ), так и член, описывающий неспецифические или «физические» взаимодействия ( $\chi$ ). Рассмотрим химическую повторяющуюся единицу таких полимеров:



Если мы систематически изменяем длину боковой цепи (то есть метил, этил, *n*-пропил, *n*-бутил и т. д.), то мы делаем две вещи. Во-первых, мы изменяем  $\chi$ , изменяя химический характер повторяющейся единицы. Во вторых, мы изменяем  $\Delta G_H$  не потому, что мы изменяем силу водородных связей, образующихся между ОН и карбонильными группами, а потому что мы изменяем число таких групп на единицу объема. Мы эффективно «разбавляем» систему, делая *R* все больше и больше. Как будет видно далее, хотя изменение этого полимера введением в него единственную групп  $\text{CH}_2$  может показаться незначительным, эфемерным изменением, мы получим систему, находящуюся на «границе взаимной растворимости» (то есть, говоря другими словами,  $\chi$  и  $\Delta G_H$  будут точно сбалан-

сированы), и вызванные этим изменения в фазовом поведении окажутся весьма глубокими.

Типичные графики для доли связанных карбонильных групп в смесях ПВФ с полиэтилметакрилатом (ПЭМА) и полипропилметакрилатом (ППМА) показаны на рис. 4.3 [21]. При заданных величинах  $K_2$  и  $K_B$  константа  $K_A$  может быть получена из этих графиков путем подгонки к стехиометрическому уравнению

$$f_{HB}^{C=0} = 1 - \frac{\Phi_{A1}}{\Phi_A} = 1 - [1 + K_A \Phi_{B1} \Gamma_1]^{-1}. \quad (4.12)$$

где

$$\Gamma_1 = \left[1 - \frac{K_2}{K_B}\right] + \frac{K_2}{K_B} \left[1 - \frac{1}{(1 - K_B \Phi_{B1})}\right] \quad (4.13)$$

и где  $f_{HB}^{C=0}$  — определенная экспериментально доля групп, участвующих в водородной связи;  $\Phi_{B1}$  и  $\Phi_{A1}$  — объемные доли свободных групп  $B$  и свободных групп  $A$ .

При подгонке методом наименьших квадратов необходимо также использовать второе стехиометрическое уравнение

$$\Phi_B = \Phi_{B1} \Gamma_2 \left[1 + \frac{K_A \Phi_{A1}}{r}\right]. \quad (4.14)$$

В этом уравнении

$$\Gamma_2 = \left[1 - \frac{K_2}{K_B}\right] + \frac{K_2}{K_B} \left[1 - \frac{1}{(1 - K_B \Phi_{B1})^2}\right] \quad (4.15)$$

а  $r$  — отношение мольных объемов:

$$r = \frac{V_A}{V_B}. \quad (4.16)$$

Для получения  $h_A$  необходимо провести температурные исследования, чтобы описать изменения  $K_A$  с температурой.

Очевидно, что рассчитанная величина  $K_A$  зависит от принятых величин  $K_2$  и  $K_B$ ; однако чтобы продемонстрировать, что доля водородных связей  $BB$  и  $AB$  сильно зависит от отношения  $K_A/K_B$  (и  $K_A/K_2$ ), на рис. 4.4 показана рассчитанная доля этих величин для системы, в которой  $K_2 = K_B = 50$  и  $K_A = 100$ . Также на рис. 4.4 показаны рассчитанные величины для систем, в которых обе эти постоянные увеличены и уменьшены вдвое, но их отношение сохранено прежним. Рассчитанная доля связанных групп изменяется лишь немного, в пределах экспериментальной погрешности.

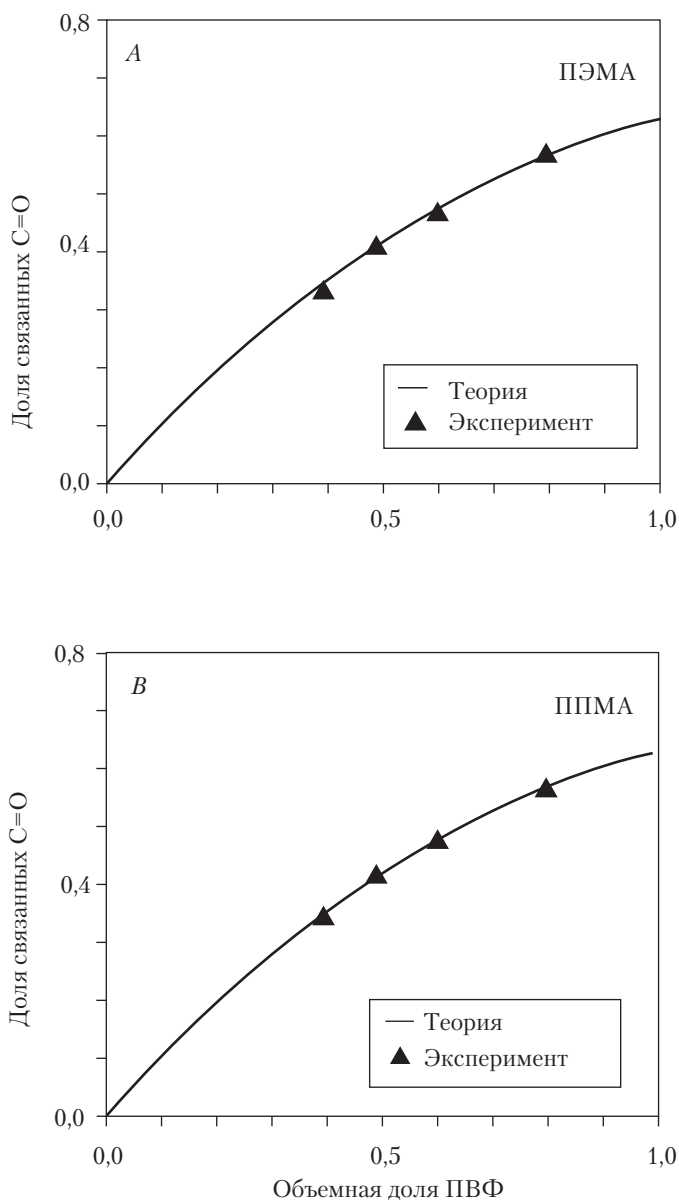


Рис. 4.3. Графики измеренной и рассчитанной доли вовлеченных в водородную связь карбонильных групп в зависимости от состава смесей поливинилфенол-полиалкилметакрилат. (С. J. Serman с сотр., *Polymer*, 32, 1049 (1991).)

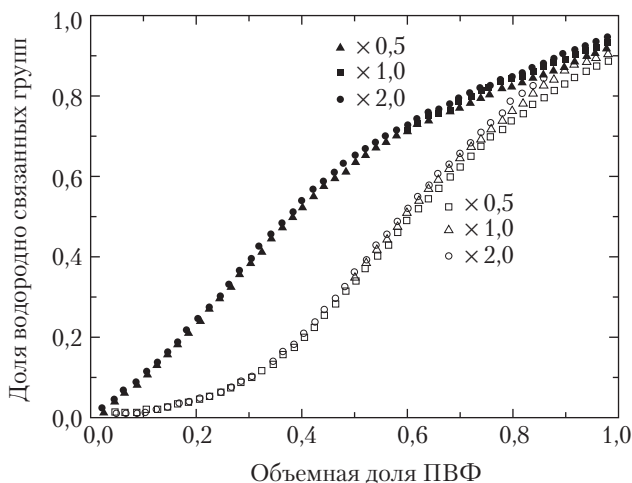


Рис. 4.4. Графики доли водородных связей типов BB (вверху) AB (внизу) в зависимости от состава при  $K_B = 50$  и  $K_A = 100$  (масштаб  $\times 1,0$ ). Также показаны величины, рассчитанные для  $K_B = 25$  и  $K_A = 50$  ( $\times 0,5$ );  $K_B = 100$  и  $K_A = 200$  ( $\times 2,0$ )

## Б. Расчет фазового поведения

Воспользовавшись константами, которые позволяют рассчитать  $\Delta G_H$  как функцию состава, а также тщательно подобранными параметрами растворимости, позволяющими оценить  $\chi$ , были рассчитаны спинодали для смесей ПВФ с различными поли-*n*-алкилметакрилатами; результаты показаны на рис. 4.5. Два результата существенно тривиальны, из них мы должны были определить константу  $K_A$  взаимной ассоциации из данных для известных взаимодействующих систем; для этого мы воспользовались смесями ПВФ–ПЭМА и ПВФ–ППМА, как было описано выше. Расчеты предсказывают, что ПВФ должен взаимодействовать с полиметилметакрилатом и не взаимодействовать с *n*-пентил- и *n*-гексилметакрилатами (ППеМА и ПГМА соответственно), и это предсказание оправдалось [3, 21]. Гораздо более сложную задачу для модели поставил поли-*n*-бутилметакрилат (ПБМА), поскольку предсказание свидетельствовало, что должна быть нижняя критическая температура раствора (НКТР) в экспериментально доступном диапазоне температур в районе 100 °С. Измерения точек помутнения (см. рис. 1.14 в [3]) показывают НКТР вблизи 160 °С. С учетом допущений, принятых в модели и при определении параметров, мы сочли этот результат неожиданно хорошим. Мы также подозреваем, что наши предсказания, возможно, даже лучше, чем показывают эти эксперименты, поскольку температура стеклования,  $T_g$  ПВФ лежит в области 140–190 °С (в зависимости от молекулярного веса). Поскольку фазовое расслаивание происходит при назревании, однофазное состояние невозможно получить при снижении температуры из-за стеклообразной природы одной из фаз, которая, как показывают наши вычисления, должна быть почти из чистого ПВФ. Экспериментальные точки помутнения поэтому почти наверняка зави-

шены. В последующих работах [22, 23] мы разработали метод определения фазовых границ в расслаивающихся системах с водородной связью с помощью инфракрасной спектроскопии, и эти измерения показывают, что «истинная» НКТР, возможно, лежит на 50 °C ниже, чем дали результаты, основанные на точках помутнения.

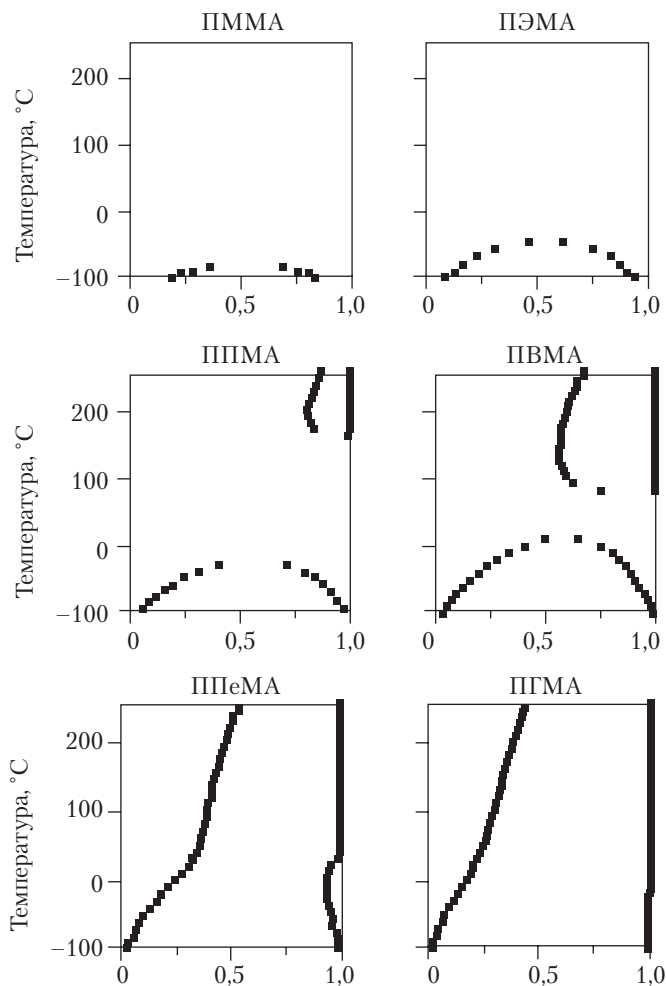


Рис. 4.5. Рассчитанные спинодали для смесей поливинилфенол-полиалкилметакрилат (см. текст). (C.J. Serman с сотр., *Polymer*, 32, 1049 (1991).)

Конечно, это лишь одна система, и мы могли просто удачно угадать. Однако модель дала множество предсказаний фазового поведения, которые были (по крайней мере, для нас) удивительно хороши. Было проведено много экспериментов на множестве систем [3, 4]. Например, карты взаимной растворимости для сополимерных смесей стирол-со-4-винилфенола (СТВФ) с серией поли-н-

алкилметакрилатов (ПАМА) были рассчитаны [24] с помощью величин констант ассоциации, определенных при изучении смесей ПВФ–ПЭМА и ПВФ–ППМА. (Отметим, что из-за способа, которым мы определили константы равновесия, эти величины должны быть масштабированы на мольный объем; см. ниже.) В этих вычислениях определяли фазовые диаграммы для каждого состава сополимеров (при заданных приращениях содержания стирола) в смеси с каждым из полимеров ПАМА, и если система была однофазной в данном диапазоне составов, ее называли взаиморастворимой, но если имелось разделение фаз при некотором составе (при интересующей нас температуре), то система помечалась как невзаиморастворимая. По этому принципу незаштрихованная область карты взаимной растворимости (рис. 4.6) должна быть взаиморастворимой, тогда как заштрихованная часть (пунктирные точки) должна быть, по расчету, взаимонерастворимой. На этой схеме показаны также экспериментальные точки, где полые значки представляют системы, которые были по экспериментальным данным отнесены к одной фазе, а сплошные значки представляют невзаиморастворимые системы. Вновь согласие эксперимента с расчетом очень неплохое.

После этого был сделан следующий шаг. Мы полагали, что гораздо труднее будет предсказать фазовые границы, но с помощью уравнения (4.6) мы смогли выявить системы, которые должны быть «на краю» взаимной растворимости и, таким образом, возможно, имеют НКТР в экспериментально доступной области температур. Мы обнаружили, что смеси поли-*n*-гексилметакрилата (ПГМА) с различными сополимерами СТВФ являются хорошими кандидатами на такое изучение. Рассчитанные фазовые диаграммы и результаты измерений точек помутнения показаны на рис. 4.7 и 4.8 соответственно [25, 26]. Вновь полученное согласие теоретического предсказания и эксперимента было замечательным, особенно если вспомнить, что состав полимера невозможно измерить с точностью лучше 1%! При повторении величины констант равновесия были просто взяты и масштабированы из данных предыдущих исследований, а величина  $\chi$  рассчитана из параметров растворимости.

Эти результаты кажутся неоправданно хорошими. Но, выполнив достаточный объем вычислений, вы начинаете понимать, что теория весьма надежна и неприхотлива по двум причинам. Во-первых, в большинстве изученных систем обе величины  $\Delta G_H$  и  $\chi$  большие. Это означает, что такие факторы, как свободный объем, молекулярно-весовое распределение и т. п. не влияют существенно на результаты, в отличие от систем со слабым взаимодействием между компонентами смеси, где указанные факторы становятся важными. Во-вторых, величины  $\Delta G_H$  и  $\chi$  резко изменяются при незначительном изменении состава. Другими словами, во многих системах  $\Delta G_H$  отрицательная и очень велика по отношению к  $\chi$  — тогда система взаиморастворима. В других системах  $\chi$  столь велика, что система является двухфазной. Даже относительно большая ошибка не влияет на этот результат. Системы на краю этих границ определены в очень узком диапазоне, и уход от данных составов влечет быстрое изменение  $\Delta G_H$  и  $\chi$ , в результате чего один из этих параметров становится доминирующим. Соответственно, ошибки, недостатки модели и прочее, по-видимому, играют заметную роль только в очень узком диапазоне составов.

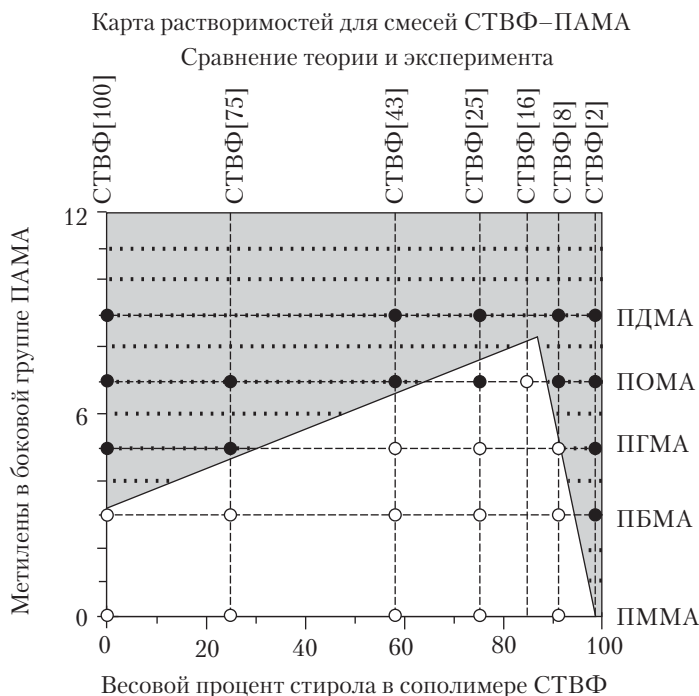


Рис. 4.6. Карта взаимной растворимости для смесей полиалкилметакрилата с сополимерами стирол-винилфенол. Заштрихованные области предсказываются как взаимонерастворимые, тогда как незаштрихованная часть относится, по предсказанию, к одной фазе. Также показаны экспериментальные данные: полые значки представляют однофазные смеси, а сплошные значки относятся к системам с разделенными фазами

Несмотря на эти оговорки, модель все же неожиданно хорошо работает, и не только в системах с ПВФ! В течение ряда лет мы исследовали смеси, включающие полиамиды, полиуретаны и полимеры с алифатическими группами ОН, все смешивали с простыми и сложными полиэфирами и т. д. (Большая часть проделанной работы обсуждается в [3, 4].) Далее, мы успешно предсказали степень уменьшения точки плавления в смесях с водородными связями, в которых один из компонентов кристаллизуется [27] и разработали модель для зависимости  $T_g$  от состава в системах с сильным взаимодействием [28]. Другие исследовательские группы применяли нашу модель к различным системам и получали очень хорошие результаты [29–34]. Однако использованное нами соответствующее состояние неверное! Как оказывается, эта ошибка компенсируется другими факторами, которыми обычно пренебрегают при простом анализе смесей и растворов, включая число контактов в полимерных системах. Последствия этой ситуации многообразны, поэтому мы обратимся к другой экспериментальной работе, которая стимулировала нас на переоценку теории.

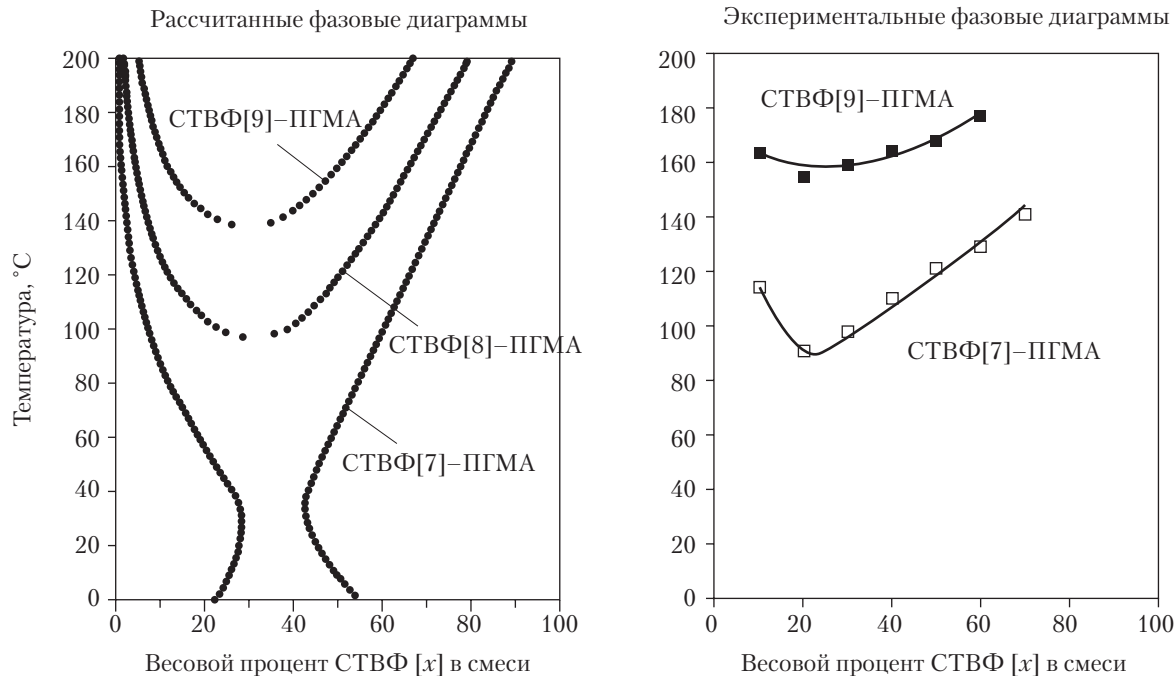


Рис. 4.7. Сравнение теоретически рассчитанных фазовых границ (слева) с экспериментальными точками помутнения (справа) для сополимеров стиролвинилфенола с поли-*n*-гексилметакрилатом. (D.E. Bhagwagar с сотр., *Macromolecules*, 27, 7139 (1994).)



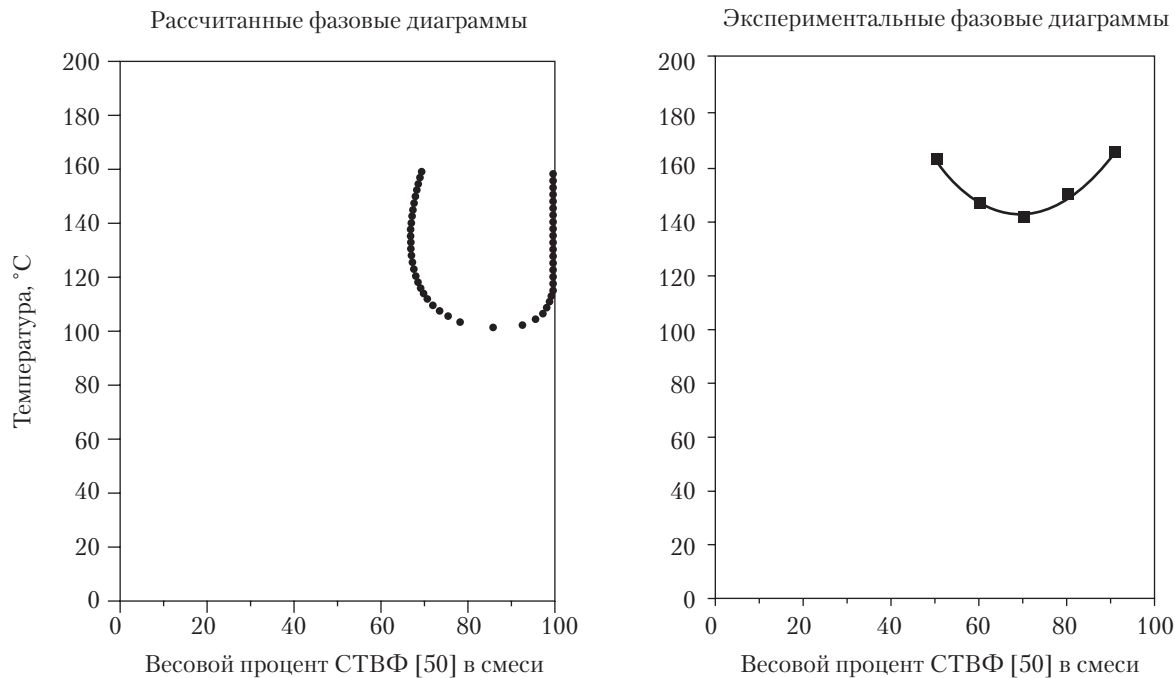


Рис. 4.8. Сравнение рассчитанных фазовых границ (слева) с экспериментальными точками помутнения (справа) для сополимеров стиролвинилфенола с поли-*n*-гексилметакрилатом. (D.E. Bhagwagar с сотр., *Macromolecules*, 27, 7139 (1994).)

## V. Интерассоциация в смесях, сополимерах и низкомолекулярных аналогах

Несмотря на успех нашей модели в предсказании фазового поведения, у нас всегда были мучительные сомнения в отношении соответственного состояния; оно все время казалось неправильным, каковым, по существу, и было. На этот факт нам настоятельно указывал наш друг и коллега Борис Вейцман, который развил другой подход к водородной связи через комбинаторику распределений этих связей между донорными и акцепторными группами [35]. Как оказалось, этот подход, обращенный на полимеры и примененный к ним Панайотовым и Санчесом [36], дает точно такой же результат, как ассоциативная модель, если использовать одно и то же соответственное состояние [37]. Мы приняли эти аргументы, но поначалу не могли понять, почему наши результаты были столь хороши, а результаты, полученные с правильным соответственным состоянием, столь неважные. Мы некоторое время поиграли с возможностью неоднородности состава, но результаты опытов по рассеянию нейтронов вскоре отменили эту зацепку [25]. Наш первый маяк загорелся при систематическом исследовании смесей, содержащих фенольные группы ОН и эфиры [38], и это исследование вновь продемонстрировало преимущества изучения систем с водородной связью: можно подсчитывать число взаимодействий с помощью инфракрасной спектроскопии.

Исследованные нами системы представлены на рис. 4.9. Они включают смеси ПВФ с ПЭМА, статистические сополимеры из этих мономеров, и исследования их низкомолекулярных аналогов — этилфенола (ЭФ) и этилизобутирата (ЭИБ). Вновь исходим из предположения, что величины  $K_2$  и  $K_b$  для самоассоциации фенольных групп ОН являются такими же, как в феноле. (Мы реально измерили эти величины для ЭФ и нашли, что для этой молекулы допущение справедливо.) Величины констант равновесия интерассоциации, обозначенные как  $K_{A'}^{Std}$ , были определены для всех трех систем (а также для смесей ПВФ–ЭИБ) и нормированы на мольный объем 100 см<sup>3</sup>/моль. (Основания для такой нормировки будут ясны позже, когда мы рассмотрим константы равновесия Флори.) Эти результаты были интригующими; во-первых, степень связывания водородными связями в смесях ПВФ–ПЭМА намного меньше, чем в смесях их низкомолекулярных аналогов, о чем мы узнали через некоторое время. Во-вторых, сравните спектры при примерно эквивалентной концентрации функциональных групп (рис. 4.10). Различие в степени вовлеченности в водородную связь отражается в величинах  $K_{A'}^{Std}$ : около 38 для смеси полимеров и 172 для смеси ЭФ–ЭИБ. Это различие легко объяснимо. В то время как энтальпия взаимодействий (и, следовательно, частотный сдвиг в спектре) идентичны, изменения энтропии ведут себя по-другому. Водородная связь ведет к утрате вращательных и трансляционных степеней свободы, которые должны сильно отличаться для малых молекул и сегментов полимерной цепи.

Что мы первоначально не могли понять, так это результаты для сополимеров, полученные при  $K_{A'}^{Std} = 70$ . Эта величина почти вдвое превышает результат

для смеси полимеров (но вдвое меньше, чем получено для смеси ЭФ–ЭИБ), что намного превышает экспериментальную погрешность. На наш взгляд, это невозможно объяснить различием во вращательных степенях свободы. Основываясь на этом и других экспериментах, а также на результатах теоретического рассмотрения, мы пришли к однозначному выводу, что имеем дело с эффектом «экранирования». Благодаря связности цепи гомополимер имеет больше контактов с сегментами собственного типа, чем следовало бы ожидать, исходя из предположения о статистическом смешении сегментов. Этот фактор является причиной эффекта «корреляционной ямы», описанной Де Женем [39]. Однако в статистическом полимере из одинаковых единиц нет различия между возможными контактами межмолекулярного и внутримолекулярного типов. В статистическом сополимере фенольные единицы «видят» больше метакрилатных единиц, чем это было бы в гомополимерных смесях из сегментов одного типа. Эффект прекрасно вписывается в теорию, хотя мы не наблюдали его в наших первых работах. Это еще один фактор, который, по счастливой случайности, оправдал наш неверный выбор стандартных состояний (и также объяснил, почему «измеренная» величина  $K_A$  меньше  $K_B$ ) в некоторых взаиморастворимых системах. Чтобы вникнуть в эту ситуацию, мы рассмотрим статистическую термодинамику образования водородных связей.

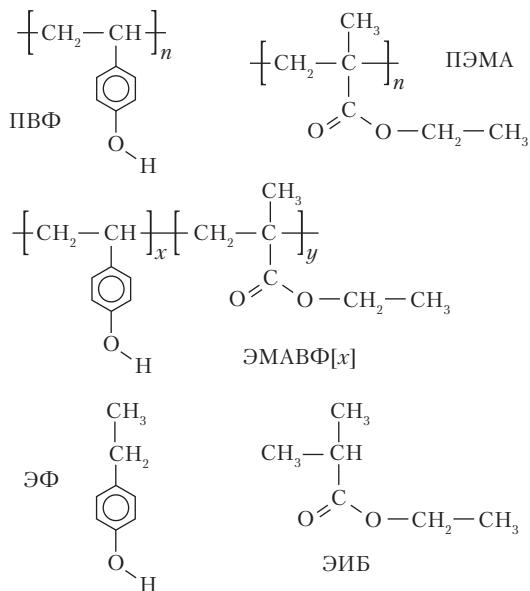


Рис. 4.9. Схематическое изображение структуры полимеров и их низкомолекулярных аналогов, использованных в экспериментах (см. текст). (М.М. Coleman с сотр. *Macromolecules*, 27, 127 (1994).)

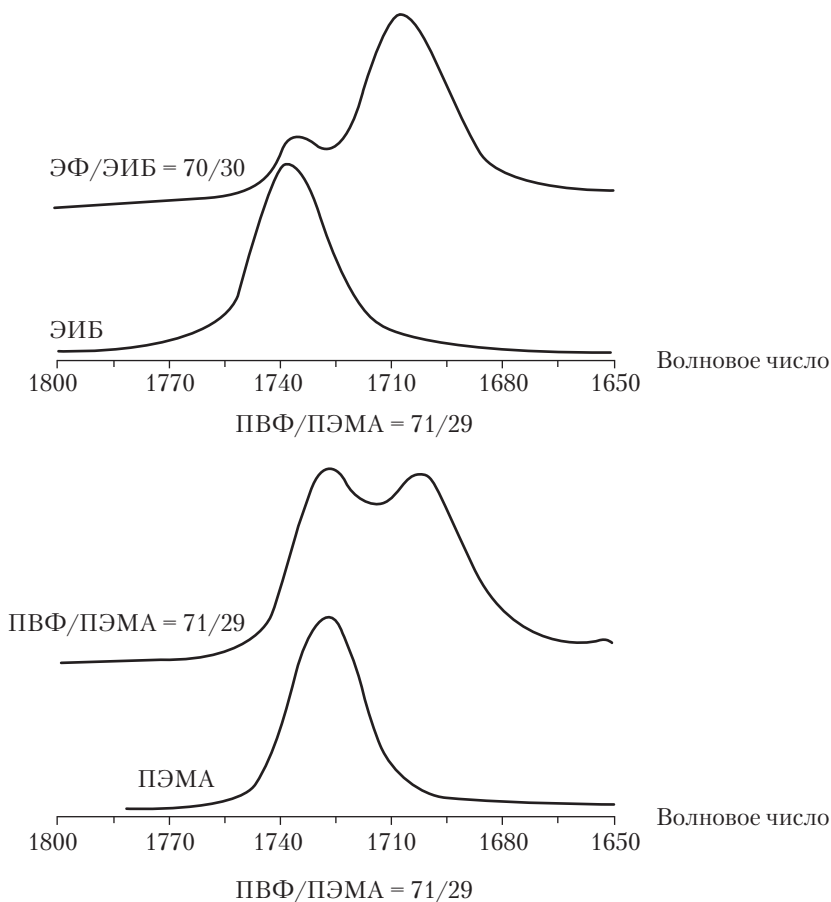


Рис. 4.10. Область спектра валентных колебаний карбонильных групп (сверху вниз): смесь 70:30 (по %вес.) этилфенол-этилизобутират; смесь 71:29 (по %вес.) поливинилфенол-поли-*n*-этилметакрилат. (М.М. Coleman с сотр. *Macromolecules*, 27, 127 (1994).)

## VI. Статистическая термодинамика образования водородных связей

Приближение среднего поля Флори–Хаггинса для полимерных растворов предполагает, что сегменты цепи статистически смешиваются друг с другом. (Фактически это приближение предполагает, что либо  $z$  (координационное число решетки) стремится к бесконечности, либо (исходя из удобства подсчета взаимодействий) сегменты ведут себя так, как будто они были разъединены и статистически связаны

друг с другом.) Мы проанализировали различные приближения для этого статистического взаиморастворения, с целью учесть неспецифические, статистические контакты, присутствующие в системах с водородной связью, что описано выше. Однако даже в приближении решеточной модели Флори, которую использовали для представления модели ассоциации, мы по-прежнему пользовались приближением среднего поля более высокого порядка [18]. Статистика включает член, описывающий вероятность того, что сегменты находятся в контакте и поэтому доступны для водородной связи. В приближении среднего поля этот член предполагается пропорциональным объемной доле вовлеченных сегментов. Подобное допущение было принято при рассмотрении водородной связи, предпринятом Вейцманом [35], а также Панайотовым и Санчесом [36].

Выше мы приводили аргументы в пользу того, что ИК-спектроскопические исследования водородной связи в смесях, статистических сополимерах и низкомолекулярных аналогах показывают, что этот тип модели среднего поля может оказаться неадекватным. Идея о том, что связность цепи ведет к отклонениям от контактов среднего поля, не является новой. Она присутствует в концепции «корреляционной ямы» Де Жена [39] и в продвинутых теоретических разработках, например, Злейфера [40] и Швейцера и Курро [41]. Для расчета этого эффекта было применено простое приближение [42]. Мы исследуем суть этого приближения в следующем разделе, но перед этим рассмотрим статистическую механику образования водородных связей, поскольку она показывает, как допущение среднего поля более высокого порядка встраивается в анализ и позволяет определить параметр, который мы будем использовать для «подсчета контактов».

Как упоминалось выше, подход на основе статистической механики к описанию водородной связи (или иной обратимой ассоциации) впервые был описан Флори [2, 10], Тобольским [11] и Тобольским и Блацем [12]. Это приближение относится к равновесному распределению групп, связанных водородной связью, которые могут представлять собой цепи, циклические формы и т. д., и которые являются базой для так называемых моделей ассоциации. Это приближение, которое мы использовали в нашей работе, но его степень обобщения часто вызывает дискуссии (см. например, [43]). Однако если принять во внимание, что идентификация групп является просто удобным способом расчета распределения водородных связей, то появляются трудности. Продвигаясь дальше, мы показали [37], что недавно развитая модель Вейцмана [35] и Панайотова и Санчеса [36], а именно модель ВПС (*VPS, Veytsman–Panayiotou–Sanches*), позволяющая рассчитать, как водородные связи распределены между донорными и акцепторными группами, дает такие же результаты, если используется то же самое соответствующее состояние. В обеих моделях принято, что водородные связи рассматриваются отдельно от других взаимодействий, так что функция разбиения может быть записана следующим образом:

$$z = z_{FH} + z_H, \quad (4.17)$$

где мы используем приближение Флори–Хаггинса для описания смещения цепей и их «физических» (не относящихся к водородной связи) взаимодействий (член  $z_{FH}$ ),

а член  $Z_H$  накладывает ограничения, вызванные водородной связью. Последний может быть записан в виде

$$Z_H = \sum_i \Omega_i \exp \left[ \frac{-F_i}{kT} \right], \quad (4.18)$$

где  $i$  — некоторое распределение группировок с водородной связью;  $F_i$  — член, отражающий свободную энергию.

Для простоты представления мы рассматриваем системы, подобные уже описанным в этой главе, в которых сегменты типа  $B$  имеют функциональные группы, обладающие как донорными, так и акцепторными компонентами (например, амиды, уретаны, гидроксилы и т. д.), а второй компонент  $A$  имеет только акцепторную функциональную группу (например, простые и сложные эфиры). Мы также допускаем, что любая водородная связь в цепях (или циклических образованиях), образованная с участием  $B$ , характеризуется точно одинаковой свободной энергией обмена или константой равновесия. Мы уже говорили о том, что для многих рассматриваемых систем (например, ПВФ) это допущение неверно, но проще затем внести изменения в уравнения, чтобы учесть кооперативные эффекты. При этом один замечательный аспект приближения модели ассоциации, которая, повторим, описывает конфигурации, доступные для водородных связей в терминах равновесного распределения образованных группировок, состоит в том, что она не требует допущения о зависимости констант равновесия от длины цепи водородных связей (или циклических образований) для получения выражения для свободной энергии. Однако, поскольку мы пользуемся конкретным примером, лучше идти естественным путем.

Равновесное распределение водородных связей можно описать с помощью двух констант равновесия,  $K_B$  и  $K_A$ :



В приближении модели ассоциации величина  $\Omega_i$  описывает число конфигураций, доступных для группировок  $B_h$ ,  $B_h A$  и  $A_1$  (единицы  $A$  без водородной связи), характерных для  $i$ -го распределения в решетке, размер ячейки которой определяется молярным объемом единицы  $B$ . Следуя процедуре подсчета Флори, которую мы описали в наших первых работах [3, 18], можно написать:

$$\Omega_i = \frac{1}{\Pi n_{B_h}^i \Pi n_{B_h A}^i \Pi n_{A_1}^i} \left[ \frac{n_B! n_A!}{n_B^{\sum n_{B_h}^i (h-1)} n_B^{\sum n_{A_h}^i (h-1)} n_A^{\sum n_{A_h}^i}} \right] \times \\ \times \left[ \frac{p_{BB}^{\sum n_{B_h}^i (h-1) + \sum n_{B_h A}^i (h-1)} p_{AB}^{\sum n_{B_h A}^i}}{p_{BB}^{\sum n_{B_h}^i + \sum n_{B_h A}^i}} \right] \times \frac{(z-1)^{\sum n_{B_h}^i (h-1) + \sum n_{B_h A}^i h}}{\sigma^{\sum n_{B_h}^i + \sum n_{B_h A}^i}}, \quad (4.21)$$

где верхний индекс  $i$  указывает на  $i$ -е распределение. Однако это отличается от нашего предыдущего результата тем, что мы теперь отказались от допущения Флори о том, что вероятность того, что сегмент  $B$  окажется рядом с другим сегментом  $B$  дается  $\Phi_B$ ; вместо этого мы просто задаем вероятность как параметр  $p_{BB}$ . Подобным образом, вероятность того, что сегмент  $A$  окажется рядом с сегментом  $B$  дается  $p_{AB}$ . В уравнении (4.21) величины  $n_B$  и  $n_A$  представляют количества сегментов единиц  $B$  и  $A$  соответственно, причем сегмент определяется как химическая единица, содержащая единственную функциональную группу, вовлеченную в водородную связь. Как обычно,  $z$  — это координационное число, а  $\sigma$  — параметр симметрии. Умножение и суммирование ведется по всем величинам  $h$  (от единицы до бесконечности). Мы вернемся к подробному рассмотрению величин  $p_{BB}$  и  $p_{AB}$  в следующем разделе, а здесь просто повторим, что будем предполагать статистическое смешение цепей. Однако из-за связности или эффектов экранирования число подобных контактов (то есть  $BB$  и  $AA$ ) на самом деле больше, чем должно было бы быть при статистическом смешении. Функцию разбиения для водородной связи теперь можно записать как

$$Z_H = \sum_i \Omega_i \exp [-n_{BB}^{i,h} \Delta f_{BB}^0 - n_{AB}^{i,h} \Delta f_{AB}^0] / kT, \quad (4.22)$$

где  $n_{BB}^{i,h}$  — число водородных связей  $B...B$ , а  $n_{AB}^{i,h}$  — число водородных связей  $AB$  в  $i$ -м распределении:

$$n_{BB}^{i,h} = \sum_i n_{B_h}^i (h-1) + \sum_i n_{B_h A}^i (h-1); \quad (4.23)$$

$$n_{AB}^{i,h} = \sum_i n_{B_h A}^i. \quad (4.24)$$

Величины  $\Delta f_{BB}^0$  и  $\Delta f_{AB}^0$  — это стандартные изменения свободной энергии образования водородных связей  $BB$  и  $AB$ . (Используется свободная энергия, потому что образование индивидуальных водородных связей ведет как к энергетическим, так и к энтропийным изменениям.) Обычно сумма в уравнении (4.22) заменяется последним членом, характерным для равновесного распределения, которое находится путем дифференцирования по  $n_{B_h}$  и  $n_{B_h A}$  и приравниванием результата к нулю. Выполнив эту операцию, мы получаем:

$$\begin{aligned} \ln \frac{\Phi_{B_h}}{h} + 1 - \frac{h}{n_0} \left( \sum n_{B_h} + \sum n_{B_h A} + \sum n_{A_1} \right) + (h-1)(\ln(z-1) - 1) + \\ + \ln \sigma - (h-1) \left( \ln \frac{p}{\Phi_B} \right) + (h-1) \frac{\Delta f_{BB}^0}{kT} = 0, \end{aligned} \quad (4.25)$$

где заменили  $p_{BB}$  на  $p$ ;  $n_0$  — суммарное число ячеек решетки.

Так что

$$n_0 = n_B + m_A, \quad (4.26)$$

где

$$r = \frac{V_A}{V_B}. \quad (4.27)$$

Можно видеть, что уравнение (4.25) имеет форму Флори для частичной мольной свободной энергии  $\bar{F}_h$  для смешения  $h$ -меров и других группировок друг с другом вместе с членами в  $p/\Phi_B$  и  $\Delta f_{BB}^0$ . Флори [2] показал, что для равновесия, определяемого уравнением 4.19, мы имеем соотношение

$$-\Delta f_{BB}^0 = \bar{F}_{h+1} - \bar{F}_h - \bar{F}_1, \quad (4.28)$$

которое при  $p = \Phi_B$  дает

$$-\frac{\Delta f_{BB}^0}{kT} = \ln \left[ \frac{\Phi_{Bh+1}}{\Phi_{Bh} \Phi_{B1}} \right] - \ln(z-1)\sigma. \quad (4.29)$$

Поскольку  $z$  и  $\sigma$  — постоянные, их можно включить в константу равновесия, определенную как

$$K_B = \ln \left[ \frac{\Phi_{Bh+1}}{\Phi_{Bh} \Phi_{B1}} \frac{h}{h+1} \right]. \quad (4.30)$$

Легко показать, что это выражение эквивалентно обычной химической константе равновесия, поделенной на мольный объем, то есть

$$K_C = \left[ \frac{C_{Bh+1}}{C_{Bh} C_{B1}} \right] \quad \text{и} \quad K_B = \frac{K_C}{V_B}.$$

Поскольку  $V_B$  — постоянная, то приемлема любая константа равновесия, однако мы видим, что при использовании этого определения для  $K_B$  нам необходимо масштабировать константы равновесия к общей величине  $V_B$ , чтобы иметь возможность сравнения.

Если теперь  $p \neq \Phi_B$ , то получаем

$$K_B = \ln \left[ \frac{\Phi_{Bh+1}}{\Phi_{Bh} \Phi_{B1}} \frac{h}{h+1} \right] \left[ \frac{\Phi_B}{p} \right] = \tilde{K}_B \frac{\Phi_B}{p}. \quad (4.31)$$

Подобным же образом

$$K_A = \ln \left[ \frac{\Phi_{BhA}}{\Phi_{Bh} \Phi_{B1}} \frac{hr}{h+r} \right] \left[ \frac{\Phi_A}{1-p} \right] = \tilde{K}_A \left[ \frac{\Phi_A}{1-p} \right]. \quad (4.32)$$

Флори [2, 10] и Тобольский и Блац [12] использовали метод неопределенных коэффициентов, чтобы получить уравнения для стехиометрии водородной связи. Эти уравнения намного проще строить через рассмотрение баланса масс, однако (см. [3, 42]) и для систем, в которых  $p \neq \Phi_B$



$$\Phi_B = \ln \frac{\Phi_{B1}}{(1 - \tilde{K}_B \Phi_{B1})^2} \left( 1 + \frac{\tilde{K}_A \Phi_{A1}}{r} \right) \quad (4.33)$$

и

$$\Phi_A = \Phi_{A1} \left( 1 + \frac{\tilde{K}_A \Phi_{B1}}{1 - \tilde{K}_B \Phi_{B1}} \right). \quad (4.34)$$

Эти уравнения в точности совпадают с уравнениями, приведенными в нашей ранней работе (где  $p = \Phi_B$ ), за исключением того, что теперь  $K_B$  и  $K_A$  заменены на  $\tilde{K}_B$  и  $\tilde{K}_A$ . Эти уравнения в сочетании со спектроскопическими измерениями констант равновесия используются для определения равновесного распределения группировок. Однако выражение для свободной энергии, которое мы получаем из уравнений (4.21) и (4.22),

$$\begin{aligned} \frac{\Delta F_H^*}{RT} = & \sum n_{Bh} \ln \left[ \frac{\Phi_{Bh}}{h} \right] + \sum n_{BhA} \ln \left[ \frac{\Phi_{BhA}}{h+r} \right] + n_{A1} \ln \left[ \frac{\Phi_{A1}}{r} \right] + n_{BB}^h + n_{AB}^h + \\ & + (\text{члены с } z \text{ и } \sigma) - \left( n_{BB}^h \ln \frac{p}{\Phi_B} + n_{AB}^h \ln \frac{(1-p)}{\Phi_B} \right) - \\ & - \left( n_B \ln \Phi_B + n_A \ln \frac{\Phi_A}{r} \right) + [n_{BB} \ln \Delta f_{BB} + n_{AB} \ln \Delta f_{AB}] / kT, \end{aligned} \quad (4.35)$$

и в котором содержатся суммы по всем  $h$ , не пригодно для расчета  $\Delta F_H^*$  (Отметим, что это свободная энергия относительно соответственного состояния Флори; чтобы определить вклад водородных связей в свободную энергию взаиморастворения, нам следует вычесть члены свободной энергии, относящиеся к распределению водородных связей в чистых компонентах, к которым в данном примере относится только чистый  $B$ .) Как уже говорилось, чтобы получить практически полезное выражение, мы воспользуемся результатом Пригожина, а именно тем, что химические потенциалы компонентов  $B$  и  $A$  равны химическим потенциалам мономеров, а именно

$$\mu_B^* = \mu_{B1}; \quad \mu_A^* = \mu_{A1}. \quad (4.36)$$

Химические потенциалы можно получить, дифференцируя уравнение (4.35) по  $n_{B1}$  и  $n_{A1}$  соответственно, но перед тем как делать это, для удобства модифицируем уравнение для свободной энергии, воспользовавшись уравнениями (4.29) (и эквивалентным уравнением для  $\Delta f_{AB}^0$ ), (4.31) и (4.32), чтобы получить:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta F_H^*}{RT} = & \sum n_{Bh} \ln \left[ \frac{\Phi_{Bh}}{h} \right] + \sum n_{BhA} \ln \left[ \frac{\Phi_{BhA}}{h+r} \right] + n_{A1} \ln \left[ \frac{\Phi_{A1}}{r} \right] + \\ & + n_{BB}^h + n_{AB}^h + (\text{члены с } z \text{ и } \sigma) - n_B \ln \Phi_B - n_A \ln \Phi_A - \\ & - n_{BB}^h \ln \tilde{K}_B - n_{AB}^h \ln \tilde{K}_A. \end{aligned} \quad (4.37)$$

Химические потенциалы относительно стандартного состояния Флори (в котором группировки изначально разделены и ориентированы), теперь даются как

$$\frac{\Delta\mu_B^h}{kT} = \ln \left[ \frac{\Phi_{B1}}{\Phi_B} \right] + M_{BB} + M_{AB} - \Phi_A M_{BB} \left[ \frac{1}{\tilde{K}_B} \frac{\partial \tilde{K}_B}{\partial \Phi_B} \right] - \Phi_A M_{AB} \left[ \frac{1}{\tilde{K}_A} \frac{\partial \tilde{K}_A}{\partial \Phi_B} \right] \quad (4.38)$$

и

$$\frac{\Delta\mu_A^h}{kT} = \ln \left[ \frac{\Phi_{A1}}{\Phi_A} \right] + r \left\{ M_{BB} + M_{AB} + \Phi_B M_{BB} \left[ \frac{1}{\tilde{K}_B} \frac{\partial \tilde{K}_B}{\partial \Phi_B} \right] + \Phi_B M_{AB} \left[ \frac{1}{\tilde{K}_A} \frac{\partial \tilde{K}_A}{\partial \Phi_B} \right] \right\}. \quad (4.39)$$

Где для компактности мы определили объемную долю водородных связей  $BB$  и  $AB$  как

$$M_{BB} = \Phi_B \left[ \frac{n_{BB}^h}{n_B} \right]; \quad (4.40)$$

$$M_{AB} = \frac{\Phi_A}{r} \left[ \frac{n_{AB}^h}{n_A} \right]. \quad (4.41)$$

При дифференцировании мы полагали  $\partial n_B / \partial n_{B1} = 1$  и  $\partial \Phi_B / \partial n_B = \Phi_A \Phi_B / n_B$ .

Теперь можно получить свободную энергию в простой форме, воспользовавшись выражением

$$\Delta F_H^* = n_B \Delta\mu_B + n_A \Delta\mu_A, \quad (4.42)$$

что дает

$$\frac{\Delta F_H^*}{kT} = n_B \ln \left[ \frac{\Phi_{B1}}{\Phi_B} \right] + n_A \ln \left[ \frac{\Phi_{A1}}{\Phi_A} \right] + n_{BB}^h + n_{AB}^h. \quad (4.43)$$

Это выражение имеет точно такой же вид, как выражение, полученное вначале на основании «интуитивного» приближения модели ассоциации (уравнение 4.6), за исключением того, что теперь равновесное распределение для группировок определено как  $\tilde{K}_B$  и  $\tilde{K}_A$  вместо  $K_B$  и  $K_A$ .

Замечательным свойством уравнения (4.43) является то, что оно содержит только члены, описывающие свободную энергию взаиморастворения группировок с водородной связью. Члены свободной энергии образования индивидуальных типов водородной связи (то есть  $\Delta f_{BB}$  и  $\Delta f_{AB}$ ) входят только неявно, тем, что они определяют равновесное распределение. Свободная энергия зависит только от объемной доли не участвующих в водородной связи группировок  $\Phi_{B1}$  и  $\Phi_{A1}$ , и числа водородных связей каждого типа  $n_{BB}^h$  и  $n_{AB}^h$ . Строение группировок значения не имеет, и мы могли бы начать рассмотрение с циклических или иных группировок наравне с линейными.

Модель ВПС дает идентичные результаты как в оригинальном виде, так и в модифицированной форме для учета связности или эффектов экранирования [42]. Для примера, который мы рассматриваем, функция разбиения может быть записана как

$$Z_H = \sum \Xi \exp \left[ -\frac{n_{BB}^h \Delta f_{BB}}{kT} - \frac{n_{AB}^h \Delta f_{AB}}{kT} \right], \quad (4.44)$$

где

$$\Xi = \Xi_0 \hat{p}_{BB}^{n_{BB}^h} \hat{p}_{AB}^{n_{AB}^h}, \quad (4.45)$$

где  $\Xi$  — число способов распределения водородных связей  $BB$  и  $AB$  между донорными и акцепторными группами безотносительно к месту их расположения. Затем вводится допущение среднего поля в целях наложения ограничения в том, что группы для образования связи должны быть соседними, учитывая множители  $\hat{p}$  в уравнении (4.45). (Определение  $\hat{p}_{BB}$  слегка отлично от  $p_{BB}$ , поскольку  $p_{BB}$  эквивалентно  $V_B/V$ .) Обычный вывод ведет к уравнению (4.43), а также к уравнениям для стехиометрии водородной связи.

В конце этого раздела хотелось бы упомянуть о критике, которая часто звучит в адрес моделей ассоциации: эти модели требуют допущений, касающихся формы присутствия переходных группировок [43]. Это справедливо при выводе уравнения для свободной энергии, но мы всегда получаем уравнении (4.43), которое совершенно не зависит от формы группировок, а зависит только от числа имеющихся водородных связей каждого типа. Уравнение (4.43) также получается в анализе ВПС. Поэтому идеально начинать с уравнения (4.43), как и делается в большинстве моделей ассоциации при решении любой задачи. Ловушка, однако, кроется в расчете распределения числа водородных связей каждого типа, который требует допущения, касающегося того, каким способом группы будут вступать в водородную связь друг с другом (например, кооперативные эффекты и т. д.). Эта трудность реальна для модели ВПС, как и для любой другой модели. Оказывается, что гораздо проще ввести кооперативные эффекты в модель ассоциации (то есть  $K_2 \neq K_B$ ), но все же модель ВПС намного лучше для задач, где самоассоциация имеет место только для одного компонента. Можно выбирать ту модель, которая позволит подсчитать водородные связи простейшим способом, поскольку обе модели эквивалентны, давая уравнение (4.43) в качестве конечного результата для  $\Delta G_H$ .

## VII. Эффекты связности и экранирования: расчет контактов

Теперь мы переходим к рассмотрению числа контактов, разрешенных для полимерной цепи, чтобы получить количества  $p_{BB}$  и  $p_{AB}$ , описанные в предыдущем разделе. Мы начнем с приближений высокого порядка, которые применяли Хаггинс [44] и Гутгенхейм [45] для подсчета соседей у полимерной цепи. Эти приближения, как

мы увидим, не влияют на результат для полимерных смесей, но имеют выход в теорию растворов, которого мы кратко коснемся в конце раздела.

Хаггинс [44] и Гуггенхейм [45] отмечали, что, поскольку полимерный сегмент (за исключением концевых групп) ковалентно связан с двумя соседями, число межмолекулярных контактов уменьшается на 2. Концевая группа имеет число межмолекулярных контактов, уменьшенное на 1. Согласно Гуггенхейму, можно использовать величины  $q_A$  и  $q_B$  для определения числа нековалентных контактов посредством уравнений:

$$zq_A = M_A(z - 2) + 2 \quad (4.46)$$

и

$$zq_B = M_B(z - 2) + 2, \quad (4.47)$$

где  $z$  — координационное число решетки, а  $M_A$  и  $M_B$  — соответствующие степени полимеризации.

Если  $n_{AA}$ ,  $n_{BB}$  и  $n_{AB}$  — соответственно, числа контактных пар  $AA$ ,  $BB$  и  $AB$ , то

$$2n_{AA} = N_A q_A z - n_{AB} \quad (4.48)$$

и

$$2n_{BB} = N_B q_B z - n_{AB}. \quad (4.49)$$

Мы также можем написать

$$n_{AA} = \frac{1}{2} N_A q_A z p_{AA} \quad (4.50)$$

и

$$n_{BB} = \frac{1}{2} N_B q_B z p_{BB}, \quad (4.51)$$

где  $p_{AA}$  — вероятность того, что соседняя с сегментом  $A$  ячейка занята сегментом  $A$  (равна доле ячеек, занятых таким способом); аналогичное определение применимо к  $p_{BB}$ . Отметим, что  $p_{AB}$  — это вероятность того, что соседняя с сегментом  $A$  ячейка занята сегментом  $B$ . Эти вероятности должны удовлетворять следующим критериям:

$$p_{AA} = 1 - p_{BA}; \quad (4.52)$$

$$p_{BB} = 1 - p_{AB}. \quad (4.53)$$

Однако

$$p_{AB} \neq p_{BA}, \quad (4.54)$$

хотя должно быть

$$n_{AB} = n_{BA}. \quad (4.55)$$

Отсюда следует, что

$$p_{AB} = p_{BA} \frac{\theta_A}{\theta_B} \approx p_{BA} \frac{\Phi_A}{\Phi_B}, \quad (4.56)$$

где

$$\theta_A = \frac{N_A q_A}{N_A q_A + N_B q_B} \quad \text{и} \quad \theta_B = \frac{N_B q_B}{N_A q_A + N_B q_B}. \quad (4.57)$$

Для смесей мы имеем:  $M_A, M_B \gg 1$ ,  $Q_A \approx \Phi_A$  и  $Q_B \approx \Phi_B$ , где  $\Phi_A$  и  $\Phi_B$  — соответствующие объемные доли. Обычно предполагается статистическое смешение сегментов, так что  $p_{AB} = \Phi_A$  и  $p_{BA} = \Phi_B$ .

Теперь рассмотрим изгиб цепи на самое себя, сначала на уровне локальных эффектов, но затем рассмотрим и эффекты связности дальнего порядка, поскольку имеется заметное число межцепных контактов с ближайшими соседями. Пусть доли таких контактов цепей на себя составляют  $\gamma_A$  и  $\gamma_B$  для двух компонентов смеси. Эти величины зависят от конформаций цепи, очевидно, сложным образом, но мы будем считать, что  $\gamma_A$  и  $\gamma_B$  — это величины, усредненные по распределениям конформаций, типичных для невозмущенного гауссова состояния [42]. В результате мы можем обращаться с  $\gamma_A$  и  $\gamma_B$  как с постоянными, характерными для данной цепи. Теперь можно записать для  $p_{AA}$ :

$$p_{AA} = \gamma_A + (1 - \gamma_A)\theta'_A, \quad (4.58)$$

где множитель  $(1 - \gamma_A)$ , очевидно, представляет долю межцепных контактов, производимых цепями  $A$ , а множитель  $\theta'_A$  — доля межцепных контактов  $AA$ , то есть:

$$\theta'_A = \frac{N_A q_A (1 - \gamma_A)}{N_A q_A (1 - \gamma_A) + N_B q_B (1 - \gamma_B)}. \quad (4.59)$$

Вновь для  $M_A, M_B \gg 1$  имеем

$$\theta'_A \approx \frac{\Phi_A (1 - \gamma_A)}{\Phi_A (1 - \gamma_A) + \Phi_B (1 - \gamma_B)} \quad (4.60)$$

и для  $\gamma_A \approx \gamma_B \approx \gamma$ .

$$p_{AA} = \gamma + (1 - \gamma)\Phi_A \quad (4.61)$$

и

$$p_{BB} = \gamma + (1 - \gamma)\Phi_B. \quad (4.62)$$

Мы изначально не считали, что коэффициент  $\gamma$  может быть большим, но компьютерное моделирование на кубической решетке ( $z = 6$ ), выполненное нашим коллегой Санатом Кумаром [42], показывает, что этот член все же значителен при вкладах со стороны близких и дальних эффектов, что схематически показано на рис. 4.11. Эффект, преимущественно локальный, и рассчитанные величины  $\gamma$  для полимерного расплава описываются функцией  $M^{-0.5}$  (рис. 4.12). Из рисунка понятно, что коэффициент  $\gamma$  неожиданно велик, приближаясь к 0,38 при бесконечной длине цепи. Для реальных цепей можно ожидать меньшего значения  $\gamma$ , но все же его величина заметна.

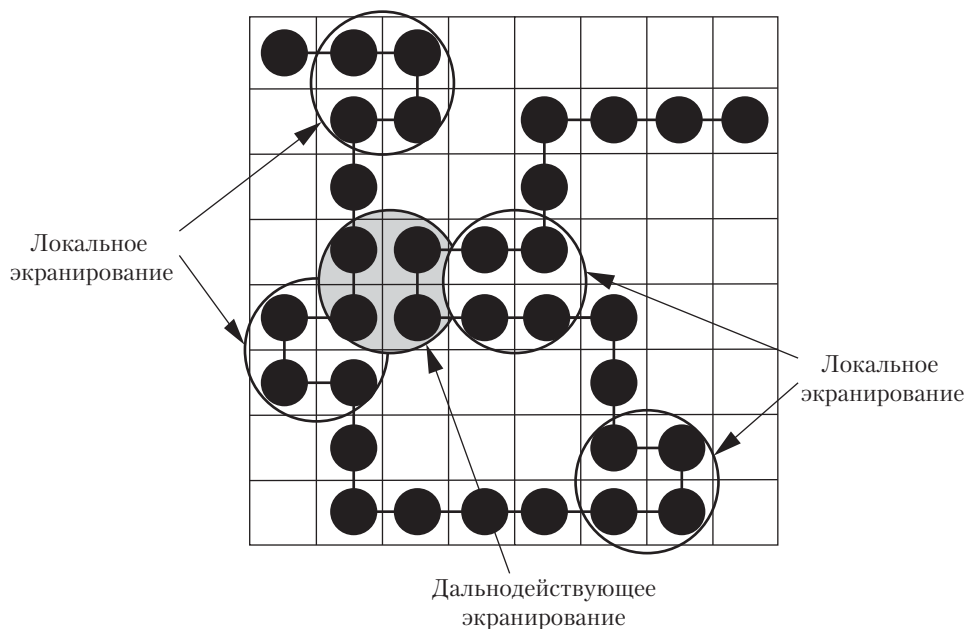


Рис. 4.11. Схематическое изображение локальных и дальнедействующих контактов в полимерах, которые ведут к эффектам экранирования

Здесь наше внимание сосредоточено, в основном, на взаимодействиях с водородной связью, но для полноты картины мы кратко рассмотрим член  $\chi$  Флори, который используется только при описании дисперсионных и слабых сил. В своей оригинальной работе Флори выразил энтальпию взаиморастворения как

$$\Delta H_m = n_{AB} \Delta \omega_{AB}, \quad (4.63)$$

где  $\Delta \omega_{AB}$  — изменение энергии вследствие образования «неодинаковых» пар контактов, так что

$$\Delta \omega_{AB} = \omega_{AB} - \frac{1}{2} (\omega_{AA} + \omega_{BB}). \quad (4.64)$$

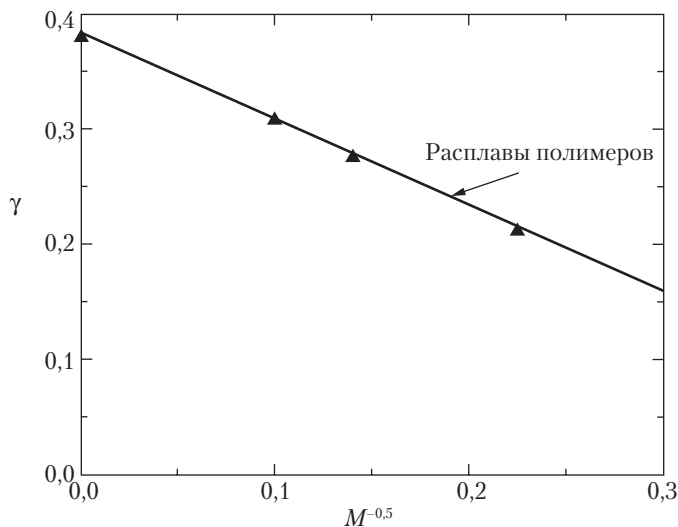


Рис. 4.12. Рассчитанная функция контактов цепи на себя  $\gamma$  в зависимости от  $M^{-0.5}$  ( $M$  = молекулярный вес). (Р.С. Painter с сотр. *Macromolecules*, 30, 932 (1997).)

Если воспользоваться поверхностно-контактными соотношениями, описанными выше, то приближение Гуттенгейма дает

$$n_{AB} = N_B q_B z p_{AB}, \quad (4.65)$$

а в приближении Флори это выражение принимает вид

$$n_{AB} = N_B M_B z p_{AB} = N_B M_B z (1 - \gamma_B) \theta'_A. \quad (4.66)$$

В расчете на моль ячеек решетки член взаимодействия записывается как

$$\Delta H_m = \left( \frac{V_B}{V} \right) = \Phi_A \Phi_B \left( \frac{\theta'_A}{\Phi_A} (1 - \gamma_B) \right) \chi, \quad (4.67)$$

и, если  $M_A, M_B \gg 1$  и  $\gamma_A \approx \gamma_B \approx \gamma$ , то

$$\Delta H_m = \left( \frac{V_B}{V} \right) = \Phi_A \Phi_B (1 - \gamma) \chi. \quad (4.68)$$

Таким образом для смеси двух гибкоцепных полимеров «эффективный» параметр  $\gamma$  получается умножением  $\chi$  Флори на постоянную величину  $(1 - \gamma)$ . Однако если цепь жесткая, например, при  $\gamma_A > \gamma_B$ , то возникает зависимость  $\chi$  от состава. Подобным образом если расширение цепи меньшего компонента разрешено при предельных

составах, когда  $\gamma_A$  и  $\gamma_B$  сильно различаются, эффективное значение  $\chi$  допускает параболический вид. Для полимерных растворов, в которых уже нет одного из членов  $\gamma$ , модификация члена  $\chi$  принимает особенно интересную форму, которую мы недавно обсуждали в своей публикации [46], и кратко рассмотрим в конце этой главы.

## VIII. Внутримолекулярное экранирование по данным инфракрасной спектроскопии

Инфракрасная спектроскопия может использоваться для измерения числа водородных связей в различных системах, и, таким образом, мы получим коэффициент  $\gamma$ , о котором говорили выше. К сожалению, это не простая процедура, и на первый взгляд она может показаться не самой лучшей ввиду экспериментальной погрешности. Доля свободных и связанных групп может быть точно измерена в определенном диапазоне составов, который зависит от анализируемой системы. Мы здесь не будем обсуждать детали и отошлем заинтересованного читателя к оригинальным работам [42, 47]. Фактически это означает, что необходимо тщательно подбирать систему. На этом этапе мы выполнили два исследования. Оба включали сополимеры винилфенола с алкилакрилатами. Подсчет числа водородных связей фенильных гидроксильных с карбонильными группами метакрилата (то есть  $\text{OH} \cdots \text{O}=\text{C}<$ ) позволяет определить долю контактов цепи на себя внутри сополимера. Разумеется, этот сополимер должен быть смешан с гомополимером, в котором нет карбонильных групп.

В нашем первом исследовании мы рассматривали смеси статистического сополимера этилметакрилат–винилфенол (ЭМАВФ) с полиэфиром, а именно полиэтиленоксидом (ПЭО). В верхней части рис. 4.13 показано полученное совпадение между измеренной и рассчитанной долями свободных карбонильных групп при пренебрежении внутримолекулярным экранированием (то есть  $\gamma = 0$  и  $p_{BB} = \Phi_B$  в стехиометрических уравнениях).  $K_2$  и  $K_B$ , величины которых указаны на рисунке, описывают самоассоциацию фенольных групп  $\text{OH}$ ;  $K_C$  описывает водородные связи  $\text{OH} \cdots \text{O}=\text{C}<$ , и она была определена по измерениям чистого сополимера;  $K_A$  описывает водородную связь между фенольным гидроксидом и эфирным кислородом ПЭО (то есть  $\text{OH} \cdots \text{O}<$ ); она в данном случае была получена подгонкой по точкам наибольшего содержания сополимера в смеси. Эти величины также являются величинами, связанными с составом, при котором ошибка измерения площади полосы минимальная. В отличие от наших предыдущих исследований смесей, кривая уравнения для доли свободных групп не идет через все экспериментальные точки; вместо этого она проявляет значительное отклонение при низком содержании сополимера. Включение коэффициента  $\gamma$  значительно улучшает совпадение, что видно на нижних графиках рис. 4.13. Здесь мы фиксировали постоянное значение  $K_A$  (в противном случае сравнение было бы некорректно) так что кривая «оттягивалась» от верхних точек состава сополимера. Тем не менее, эта система явно дает лучшее общее совпадение.

Проблема этого конкретного исследования заключается в том, что область составов, в которой эффект экранирования проявляется наиболее сильно, является



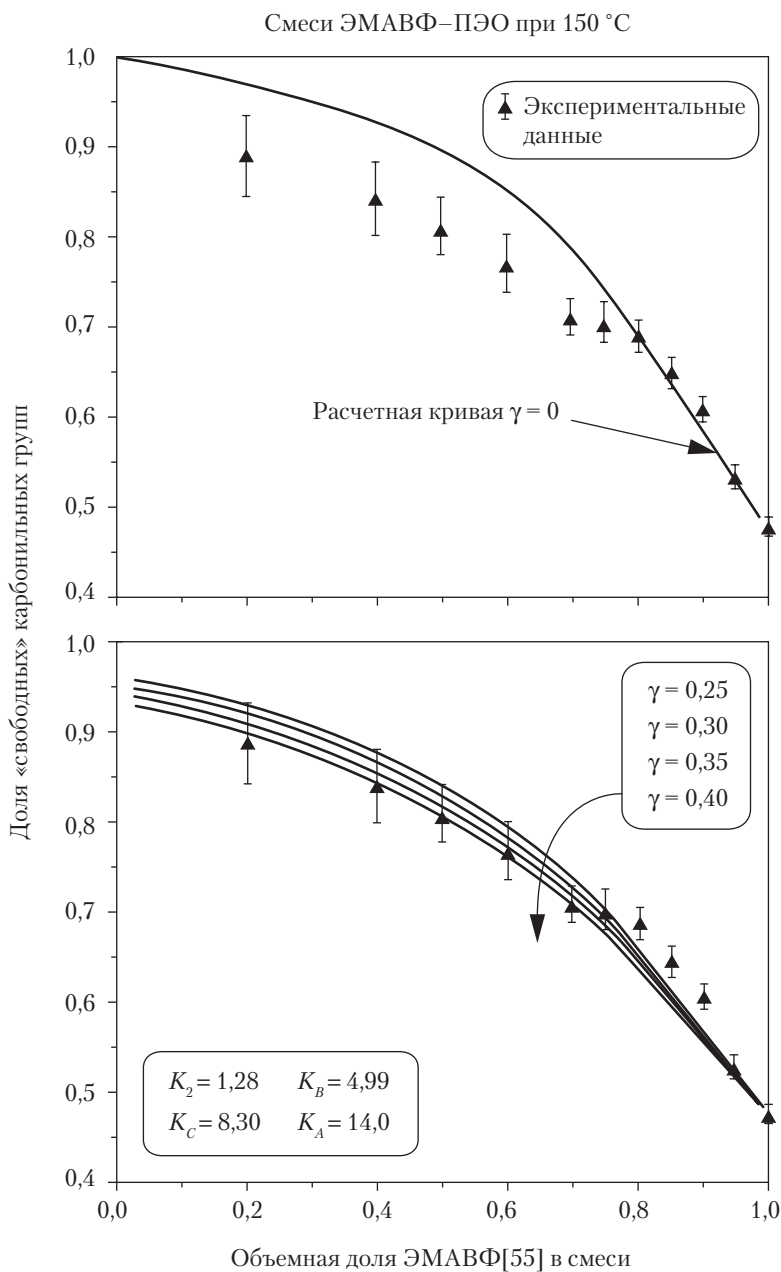


Рис. 4.13. Рассчитанные и экспериментальные величины доли свободных карбонильных групп для смесей сополимера этилметакрилат–винилфенол с полиэтиленоксидом. Вверху  $\gamma = 0$ . Внизу величины  $\gamma$  указаны на поле рисунка. (P.C. Painter с сотр. *Macromolecules*, 30, 932 (1997).)

областью наибольшей экспериментальной ошибки. К счастью, в случае систем с водородной связью можно численно моделировать любые системы (то есть рассчитывать ожидаемую долю свободных и связанных групп) до тех пор, пока мы имеем хорошее представление о желаемых величинах всех констант равновесия  $K$  и, таким образом, мы можем сконструировать сополимерную смесь с максимальным эффектом. Мы обнаружили, что статистические сополимеры *n*-бутилметакрилата с 4-винилфенолом (БМАВФ), будучи смешанными со статистическими сополимерами стирола с 2-винилпиридином (СТВПи), представляют гораздо более сильное свидетельство внутримолекулярного экранирования, поскольку область минимальной экспериментальной ошибки совпадает с областью максимальных отклонений благодаря подобранным коэффициентам  $\gamma$ , что видно на рис. 4.14 [47]. Очевидно, что модель, для которой  $\gamma = 0$ , не подходит для воспроизведения экспериментальных данных, тогда как величины  $\gamma$  в области 0,25–0,35 дают разумный результат. Таким образом, мы обнаружили, что расчеты фазового поведения не чувствительны к величине  $\gamma$  именно в этом конкретном диапазоне, поэтому мы могли принять величину  $\gamma = 0,30$  для работы с большинством смесей. Эта величина также согласуется с модельными расчетами, которые дали  $\gamma = 0,38$  для цепи кубической решетки ( $z = 6$ ), так что  $\gamma \approx 0,30$  и  $z = 8-10$  представляются физически оправданными.

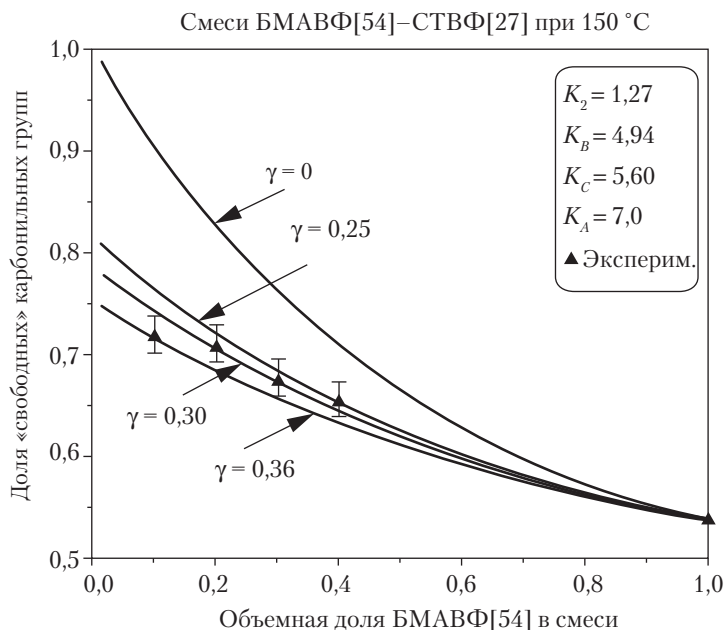


Рис. 4.14. Сравнение расчетных и экспериментальных величин доли свободных карбонильных групп для смесей сополимера бутилметакрилат–винилфенол с сополимером стирол–винилпиридин. Внизу величины  $\gamma$  указаны на поле рисунка. (М.М. Coleman, *J. Macromol. Sci. Phys.* B37, 283 (1998).)

## IX. Дальнейшее усложнение: проблемы доступности и разрежения

Теперь мы, по-видимому, обладаем всеми инструментами, необходимыми для расчета фазового поведения, но есть еще одна последняя трудность. Внутри-молекулярные эффекты экранирования можно анализировать через член, описывающий вероятность контактов, что объясняет различие в величинах  $K_A$ , рассчитанных для смесей и статистических сополимеров, но как быть с гораздо большим различием между обеими смесями и сополимерами, и низкомолекулярными аналогами одних и тех же единиц? Чтобы исследовать этот пункт, мы сначала обратимся к измерению числа водородных связей во взаиморастворимых системах, в которых функциональные группы, связанные водородной связью, разделены вдоль цепи сегментами, не участвующими в водородной связи.

В недавней экспериментальной работе мы измеряли константу межкомпонентной ассоциации  $K_A^{Std}$  для смесей ПВФ с поливинилацетатом (ПВА), а также величины для смесей сополимеров, в которых эти единицы были «разрежены» или разделены диметилбутadiеном (ДМБ) или этиленом (Э), в виде статистических сополимеров ДМБВФ и ЭВА соответственно [48]. В этом расчете использовалось допущение постоянных величин констант самоассоциации для ПВФ, так что все эффекты были включены в рассчитанную величину  $K_A$  — то есть  $K_A^{Std}$ . Мы получили, что имеет место систематический рост  $K_A^{Std}$  с «разрежением», что отражает повышенную склонность систем с разделенными функциональными группами к образованию водородных связей  $\text{OH}\dots\text{O}=\text{C}<$ . Некоторые из величин  $K_A^{Std}$ , полученные в этом обширном исследовании, показаны на графике на рис. 4.15 в зависимости от разделения, которое задавалось параметром  $R_A$ , представляющим приблизительно меру разделения функциональных групп [48].

Встраивание гибких «инертных разделительных вставок» не должно влиять на коэффициент внутримолекулярного экранирования, описанный в предыдущем разделе, пока имеется расширение цепи в узкой области, в которой проводятся наши опыты, что выглядит неправдоподобным. Мы полагаем, что здесь работает эффект сепарации, связанный со степенью свободы, которая теряется при образовании водородной связи. Если мы рассмотрим две малых молекулы  $A$  и  $B$ , образующие водородную связь (схематически показано на рис. 4.16), то ясно, что определенные вращательные и трансляционные степени свободы утрачиваются по сравнению со случаем отсутствия водородной связи. Если эти единицы теперь встраиваются в полимерную цепь, то внутренние степени свободы, связанные с вращением вокруг связей теряются, но не так, как степени свободы в неполимерных молекулах того же типа, что также видно на рис. 4.16. Эти факторы влияют на константы равновесия, которые описывают образование водородных связей непосредственно через энтропийный компонент изменения свободной энергии при образовании водородных связей — то есть через члены  $\Delta f_{BB}$  и  $\Delta f_{AB}$  в уравнении 4.22. Этот эффект противоположен эффекту экранирования, в который вовлечены параметры  $p_{BB}$  и  $p_{AB}$ . В используемом нами примере можно записать (в расчете на моль):

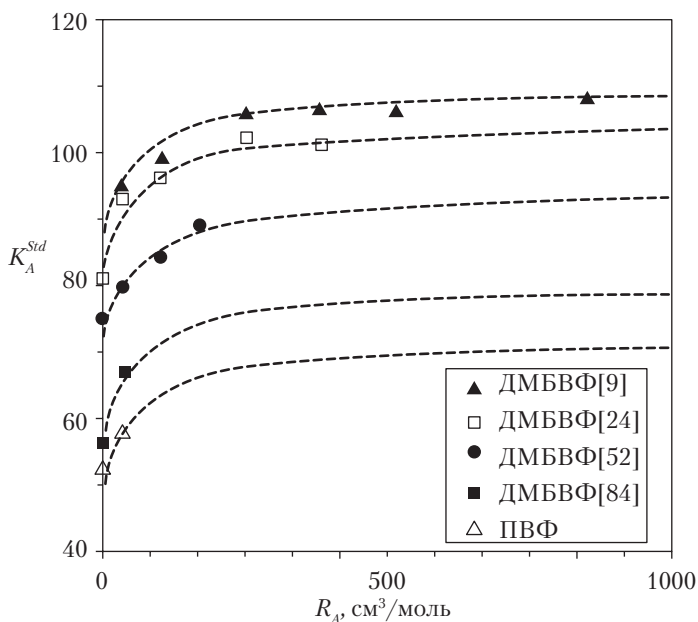


Рис. 4.15. Величины  $K_A^{Std}$  в зависимости от  $R_A$ , мольного объема разделяющих групп, для различных смесей сополимера диметилбутадиен-винилфенол с сополимерами этиленвинилацетата. (G.J. Pehlert с сотр. *Macromolecules*, 30, 3671 (1997).)

$$K_B = e^{-\Delta e_{BB}/RT} e^{\Delta s_{BB}/R} \quad (4.69)$$

и

$$K_A = e^{-\Delta e_{AB}/RT} e^{\Delta s_{AB}/R}, \quad (4.70)$$

где  $\Delta e_{BB}$  и  $\Delta s_{BB}$  — изменения энергии взаимодействия (равные энтальпии образования водородной связи  $\Delta h_{BB}$  при нормальных условиях) и энтропии соответственно, которые происходят при образовании водородной связи  $BB$  и аналогично — для  $\Delta e_{AB}$  и  $\Delta s_{AB}$ . Частотные сдвиги некоторых инфракрасных полос поглощения, фактически одинаковы в полимерных смесях, статистических сополимерах, полимерных растворах и смесях аналогов из малых молекул [38]. Соответственно важно изменение энтропии  $\Delta s$  (негативное из-за потери степеней свободы).

Теперь рассмотрим гомополимер, такой как ПВА, и сравним его с сополимером, таким как ЭВА (рис. 4.17). В гомополимере можно представить себе ситуацию, при которой определенная доля винилацетатных групп вовлечена в водородную связь. Из-за стерических ограничений вращения скелетных связей способность оставшихся несвязанных групп к образованию водородной связи будет ограничена, даже если они находятся в соседнем положении, потому что они не могут необходимым образом ориентироваться относительно своих соседей. Тот же самый ар-

гумент справедлив для винилфенольных сегментов. Если мы теперь «разбавим» функциональные группы с водородной связью несвязанными, относительно гибкими единицами, такими как этилен или диэтилбутadiен, то способность ацетатной группы вращаться относительно другой ацетатной группы вдоль той же самой цепи возрастет. Можно думать о пределе, при котором ацетатные группы разделяются на длину сегмента Куна инертных единиц, так что они становятся, фактически «свободно сочлененными» и вращающимися относительно своих ацетатных соседей в одной и той же цепи. Очевидно, что в такой цепи из «разреженных» единиц способность групп вступать в водородную связь будет выше, чем в цепи, где имеется больше ограничений на вращательную свободу функциональных групп относительно друг друга.

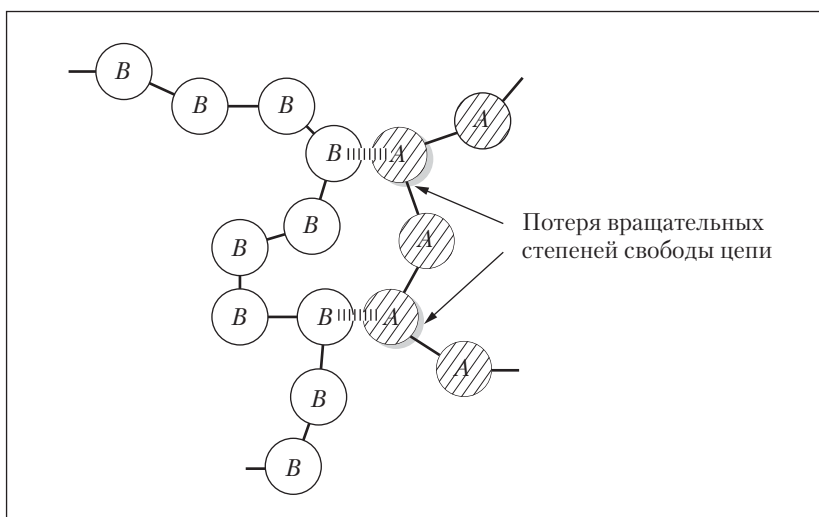
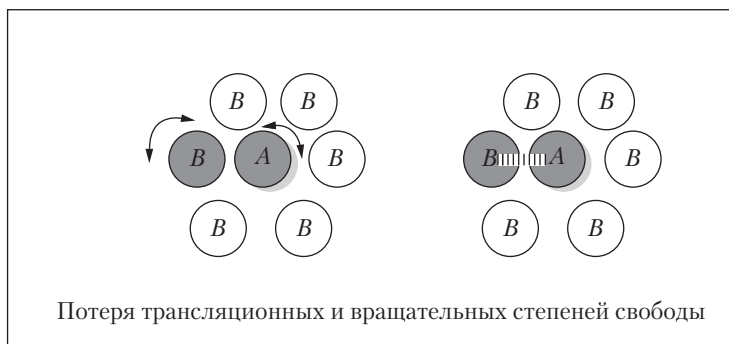


Рис. 4.16. Схематическое изображение вращательных степеней свободы, которые теряются в малых молекулах (наверху) при образовании водородной связи по сравнению с полимерами (внизу)

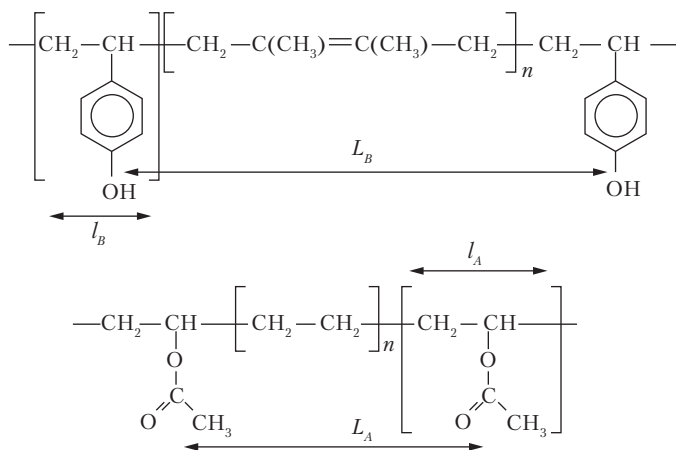


Рис. 4.17. Определения пространственных параметров, используемых при расчете равновесных констант. (G.J. Pehlert с сотр. *Macromolecules*, 30, 3671 (1997).)

В нашей экспериментальной работе [48] мы получили, что найденная константа равновесия для образования водородной связи  $AB$ ,  $K_A^{\text{Std}}$ , изменяется с разрежением в смесях сополимеров ДМБВФ и ЭВА в согласии с эмпирическим уравнением

$$K_A^{\text{Std}} = 112 - \left[ \frac{1630}{V_A + R_A} + \frac{4100}{V_B + R_B} \right], \quad (4.71)$$

где 112 — предельное значение для смесей полностью разнесенных групп (то есть при малых концентрациях функциональных групп, участвующих в водородной связи в каждой из цепей сополимеров);  $R_A$  и  $R_B$  — мольные объемы этиленовой и диметилбутадиеновой разделительных групп. Величины  $V_A$  ( $= 70$ ) и  $V_B$  ( $= 100 \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1}$ ) — мольные объемы винилацетатных и 4-винилфенольных сегментов.

Изначально мы высказали некоторые предварительные соображения об эффективных контактах на основании описанных выше факторов, влияющих на свободу вращения; теперь мы можем предложить более детальную и физически интересную модель.

Рассмотрим энтропийный вклад  $\Delta S_{AB}$  в равновесную константу  $K_A$  в уравнение (4.70). Эта переменная должна иметь два компонента — один, связанный с потерей степеней свободы единицами  $A$  из-за образования водородной связи с единицами  $B$ , и другой, связанный с потерей степеней свободы единицами  $B$  из-за образования водородной связи с единицами  $A$ . Эти величины изменяются при разрежении или изменении свободы вращения единиц  $A$  или  $B$  относительно друг друга в одной и той же цепи. Если мы обозначим пространственные размеры единиц  $A$  или  $B$  в гомополимерах (ПВА и ПВФ в нашем примере) как, соответственно,  $l_a$  и  $l_b$ ,

а соответствующие расстояния между ними в сополимерах как  $L_a$  и  $L_b$ , (см. рис. 4.17), то можно написать следующее соотношение:

$$\Delta s_{AB} = \Delta s_{AB}^{\infty} + \frac{l_a}{L_a} \Delta s_{ab} + \frac{l_b}{L_b} \Delta s_{ba}, \quad (4.72)$$

где  $\Delta s_{AB}^{\infty}$  — величина изменения энтропии (от единиц как  $A$ , так и  $B$ ), когда вовлеченные в водородную связь функциональные группы разнесены настолько, что они фактически «свободно сцеплены» одна относительно другой.

По мере уменьшения зазора появляются дополнительные ограничения на группы с водородной связью, потому что их вращательная свобода ограничивается ориентацией соседних групп. Мы допускаем, что по мере удаления разреживающих групп появляется дополнительная потеря энтропии на длину единиц с водородной связью,  $\Delta s_{ab}$  для единиц  $A$  (с водородной связью с  $B$ ), и  $\Delta s_{ba}$  для единиц  $B$  (с водородной связью с  $A$ ). Отметим, что все величины  $\Delta s$  в этом уравнении отрицательны, и что мы допустили линейный рост энтропии при удалении разреживающей группы. По мере того как  $\Delta s_{AB}$  становятся больше (более отрицательными, так как зазор уменьшается), величина константы равновесия становится меньше, что подтверждается экспериментально. Предел в уравнении (4.72) ( $\Delta s_{AB}^{\infty}$ ), по предположению, будет достигнут, когда  $L_a$  и  $L_b$  достигнут длины сегментов Куна разреживающих групп, но как только эти величины будут велики по сравнению с  $l_a$  и  $l_b$  (размерами в гомополимерах), так уравнение (4.72) можно будет считать хорошим приближением.

Теперь можно получить уравнение в такой же форме, как оно было получено эмпирической подгонкой к экспериментальным данным (уравнение 4.71). Для этого перепишем уравнение (4.72) в виде

$$\Delta s_{AB} = \Delta s_{AB}^{\infty} - \frac{l_a}{L_a} |\Delta s_{ab}| - \frac{l_b}{L_b} |\Delta s_{ba}|. \quad (4.73)$$

Затем напомним

$$\begin{aligned} K_A^{Std} &= [e^{-\Delta h_{AB}/RT} e^{\Delta s_{AB}^{\infty}/R}] \left[ e^{-\frac{l_a}{L_a} \frac{|\Delta s_{ab}|}{R}} e^{-\frac{l_b}{L_b} \frac{|\Delta s_{ba}|}{R}} \right] \\ &= K_A^{\infty} \left[ e^{-\frac{l_a}{L_a} \frac{|\Delta s_{ab}|}{R}} e^{-\frac{l_b}{L_b} \frac{|\Delta s_{ba}|}{R}} \right]. \end{aligned} \quad (4.74)$$

Разлагая экспоненты в ряд и ограничиваясь первыми членами, получаем

$$K_A^{Std} = K_A^{\infty} \left[ 1 - \frac{l_a}{L_a} \frac{|\Delta s_{ab}|}{R} - \frac{l_b}{L_b} \frac{|\Delta s_{ba}|}{R} \right]. \quad (4.75)$$

Это уравнение имеет точно такой же вид, что и найденное эмпирическим путем в экспериментальной работе (уравнение (4.71) [48]); единственное различие состоит в замене отношения молярных объемов повторяющихся единиц отношением

параметров линейных размеров ( $l_a/L_a$  и  $l_b/L_b$ ). Далее, воспользовавшись уравнением (4.71), можно показать, что два последних члена в квадратных скобках имеют порядок величины 0,2–0,4, так что в первом приближении представляется разумным пренебречь членами более высоких порядков и перекрестными членами в разложении уравнения (4.74). Уравнение (4.75) дает хорошее совпадение с экспериментальными данными, подобное совпадению, показанному на рис. 4.15, где мы сделали допущение, что отношение параметров длины  $L_a/l_a$  может быть аппроксимировано соответствующим отношением молярных объемов единиц. Возможное соотношение между параметром размера и длиной сегмента Куна разреживающих единиц является интересной проблемой, которую мы исследуем в последующих работах.

Наконец, стоит заметить, что предельное значение  $K_A^{Std}$ ,  $K_A^\infty = 112,4$  безразмерных единиц представляет ситуацию, в которой функциональные группы обоих компонентов (со)полимеров (например, СТВФ (или ДМБВФ) и ЭВА) разнесены достаточно далеко, так что подавления водородных связей между ними не происходит. Другими словами, эта величина  $K_A^\infty$  определяет константу равновесия межкомпонентной ассоциации, не учитывающую проблему доступности функциональных групп, но одновременно она отражает внутримолекулярное экранирование. Относительно нетрудно показать, что величина  $K_A^\infty$  в отсутствии экранирования дается выражением

$$K_A = \frac{K_A^\infty}{(1 - \gamma)}, \quad (4.76)$$

или  $K_A \approx 161$  безразмерной единице для  $\gamma \approx 0,3$ . Эта величина очень близка (в пределах ошибки) к величине, полученной для смесей ЭФ–ЭИБ (низкомолекулярный аналог) ( $K_A \approx 170$ ). Хотя требуется дальнейшая работа для того, чтобы показать, что этот результат не является совпадением; он открывает призрачную возможность того, что константы равновесия, определенные по низкомолекулярным смесям, можно будет использовать для предсказания фазового поведения полимерных смесей после изучения значения вклада эффектов внутримолекулярного экранирования и доступности функциональных групп [49].

## Х. Расчет фазового поведения: учет эффектов экранирования

Теперь мы можем обратить наше внимание на то, как включение внутримолекулярного экранирования и эффектов разрежения влияет на расчет фазового поведения, что также объяснит, как наш выбор соответственных состояний привел к такому хорошему результату.

Разрежение действует на константу равновесия непосредственно, поэтому если мы проводим измерения этой величины для интересующей нас системы, то в дальнейшем нам не нужно будет обращать внимание на этот фактор. Однако введение эффектов экранирования в уравнения для химического потенциала и спинодали ве-



дет к появлению дополнительных производных членов [42]. Например, спинодаль в приближении  $\gamma_A \approx \gamma_B \approx \gamma$  принимает вид:

$$\begin{aligned} & \frac{1}{\Phi_{B_1}} \left[ \frac{\partial \Phi_{B_1}}{\partial \Phi_B} \right] - \frac{1}{r\Phi_{A_1}} \left[ \frac{\partial \Phi_{A_1}}{\partial \Phi_B} \right] - \left[ \frac{1}{\Phi_B} + \frac{1}{r\Phi_A} \right] \\ & - \left\{ \frac{\gamma \tilde{K}_B \Phi_{B_1}}{p\Phi_B} \left[ 1 - \frac{1}{\Phi_{B_1}} \frac{\partial \Phi_{B_1}}{\partial \Phi_B} \right] \right\} = 0, \end{aligned} \quad (4.77)$$

где первая часть уравнения (4.77) такая же, как была получена ранее [3], а конечная часть (в фигурных скобках) возникает из-за эффектов экранирования.

Это выражение подводит нас к вопросу, почему сделанный выше выбор соответствующих состояний работает столь хорошо. Хотя последний член в уравнении (4.77) играет свою роль, но большой эффект возникает от другой причины. В нашей предыдущей работе со смесями ПВФ мы использовали константы равновесия самоассоциации ( $K_2$ ,  $K_B$ ), выведенные для фенола и 4-этилфенола, но константы межкомпонентной ассоциации получили непосредственно из экспериментальных измерений числа водородных связей в смесях. Это означает, что величина  $\Phi_{A_1}$  и ее производные были точно воспроизведены в наших вычислениях, по крайней мере, в большей части диапазона составов. Однако величина  $\Phi_{B_1}$  и ее производные не были точно сосчитаны. Тем не менее доля группировок водородной связи  $B...B$ , даваемая просто величиной  $K_B \Phi_{B_1}$  в системе, в которой самоассоциация управляется единственной константой равновесия, не очень сильно чувствует большие изменения в  $K_B$  [13]. Так происходит, потому что при увеличении  $K_B$  доля «свободных» групп  $B$ ,  $\Phi_{B_1}$  уменьшается, и в первом приближении мы имеем

$$\tilde{K}_B \Phi_{B_1} \approx K_B \Phi'_{B_1}, \quad (4.78)$$

где  $\tilde{K}_B = (p/\Phi_B)K_B$ .

Это означает, что мы использовали рассчитанную величину  $\Phi'_{B_1}$  в наших вычислениях фазового поведения вместо правильной величины  $\Phi_{B_1}$  и ее производных. Однако можно написать:

$$\frac{1}{\Phi_{B_1}} \left[ \frac{\partial \Phi_{B_1}}{\partial \Phi_B} \right] = \frac{\tilde{K}_B}{\tilde{K}_B \Phi_{B_1}} \left[ \frac{\partial \Phi_{B_1}}{\partial \Phi_B} \right] \approx \frac{\tilde{K}_B}{\tilde{K}_B \Phi'_{B_1}} \left[ \frac{\partial \Phi_{B_1}}{\partial \Phi_B} \right], \quad (4.79)$$

и воспользовавшись

$$\Phi_{B_1} = \frac{K_B [\Phi'_{B_1}]}{\tilde{K}_B} = \frac{\Phi_B}{p} [\Phi'_{B_1}] \quad (4.80)$$

и

$$\left[ \frac{\partial \Phi_{B_1}}{\partial \Phi_B} \right] = \frac{\Phi'_{B_1}}{p} + \frac{\Phi_B}{p} \left[ \frac{\partial \Phi'_{B_1}}{\partial \Phi_B} \right], \quad (4.81)$$

мы получим:

$$\frac{1}{\Phi_{B1}} \left[ \frac{\partial \Phi_{B1}}{\partial \Phi_B} \right] = \frac{1}{\partial \Phi'_{B1}} \left[ \frac{\partial \Phi'_{B1}}{\partial \Phi_B} \right] + \frac{1}{\Phi_B}. \quad (4.82)$$

Этот результат означает, что при расчете величины  $\Phi'_{B1}$  и ее производных мы ввели ошибку порядка  $1/\Phi_B$ . При анализе уравнения (4.33) для спинодали можно видеть, что здесь имеется эквивалентный фактор  $-1/\Phi_B$  в скобках, который уничтожает член, дающий ошибку. Другими словами, если мы исключаем член  $1/\Phi_B$  в наших старых расчетах, то мы компенсируем эффекты связности. Наш предшествующий выбор стандартных состояний делает это член очень малым ([3]), что компенсирует межцепное экранирование.

Мы рассчитали различные фазовые диаграммы с помощью этих модифицированных уравнений и получили очень хорошее согласие как с экспериментом, так и с результатами, полученными с использованием члена эмпирической поправки [49]. Здесь мы обнаруживаем нечто забавное в том, что с помощью этой намного более сложной модели мы не смогли получить ничего лучшего (в смысле прогнозирования фазового поведения), чем наш интуитивный, полуэмпирический подход. Однако эти новые результаты, основанные на способности инфракрасной спектроскопии «подсчитать» межмолекулярные контакты, имеют побочный выход, важный для систем без водородной связи, обсуждением которых мы закончим эту главу.

## XI. Параллельные эффекты: смеси без водородных связей и их растворы

Простое приближение, которым мы воспользовались для расчета внутримолекулярного экранирования, может быть плодотворным при различных исследованиях систем без водородных связей. Мы уже упоминали об одном таком наблюдении: это тот факт, что асимметрия жесткости цепи (и, следовательно, величин  $\gamma$ ) может вести к различиям в фазовом поведении (например, между синдиотактическим и изотактическим полиметилметакрилатом при смешении с другим полимером). Однако эти различия могут быть незначительными и трудноуловимыми. Гораздо большие изменения происходят в полимерных растворах, в которых имеется собственная асимметрия (то есть растворитель не «экранирует» часть самого себя); при этом мы не можем более полагать, что  $\theta_A \approx \Phi_A$  и  $\theta_B \approx \Phi_B$  (см. уравнение 5.57). Если мы теперь рассмотрим фактор  $q/M$  для полимерной цепи, то сможем определить параметр  $\gamma_i$  из выражения для  $q/M$ :

$$\frac{q}{M} = 1 - \frac{2}{z} \left( 1 - \frac{1}{M} \right) = (1 - \gamma_i). \quad (4.83)$$

Легко показать [46], что член взаимодействия Флори тогда принимает вид

$$n_s p_{ps} \chi = n_s \Phi_p \left[ \frac{(1-\gamma_s)}{(1-\gamma_s \Phi_p)} \frac{(1-\gamma_l)}{(1-\gamma_l \Phi_p)} \right] \chi, \quad (4.84)$$

где  $\gamma_s$  — фактор экранирования, определенный ранее как  $\gamma$ .

Для случая растворов мы можем переопределить  $\gamma$  в соответствии с равенством

$$(1-\gamma) = (1-\gamma_s)(1-\gamma_l), \quad (4.85)$$

чтобы получить

$$n_s p_{ps} \chi = n_s \Phi_p \left[ \frac{(1-\gamma)}{(1-\gamma \Phi_p)} \right] \chi. \quad (4.86)$$

Если в энтропию взаиморастворения включены эффекты как экранирования, так и связности (то есть  $\theta_p \neq \Phi_p$  и т. д.), то мы получаем для химического потенциала:

$$\frac{\Delta \mu_s}{RT} = \ln \Phi_s + \left(1 - \frac{1}{M}\right) \Phi_p + \Phi_p^2 \chi_{FH} \quad (4.87)$$

где  $\chi_{FH}$  теперь зависит от состава:

$$\chi_{FH} = \chi_s + \chi_H; \quad (4.88)$$

$$\chi_H = \frac{(1-\gamma)^2}{(1-\gamma \Phi_p)^2} \chi \quad (4.89)$$

и

$$\chi_s = -\frac{1}{\Phi_p^2} \left[ \frac{1}{\gamma} \ln (1-\gamma \Phi_p) + \Phi_p \right]. \quad (4.90)$$

$\chi_H$  близко по виду к уравнению, полученному Конингсфельдом и Кляйнтенсом несколько лет назад. Воспользовавшись данными для критических точек для получения  $\chi$  и  $\gamma$ , величины  $\chi_{FH}$  были рассчитаны в зависимости от состава и проведено сравнение с экспериментом [46]. Получено отличное совпадение для систем полистирол–циклогексан и полиизобутилен–бензол (рис. 4.18 и 4.19). (Разумеется, мы здесь имели дело только с концентрированным раствором; в разбавленных и полуразбавленных растворах можно ожидать изменения  $\gamma$  из-за набухания цепей.) Эти результаты показывают, что простая модель эффектов связности цепи, которая изначально основывалась на измерениях смесей с водородными связями, может пройти длинный путь до описания зависимости  $\chi$  в полимерных растворах без водородной связи.

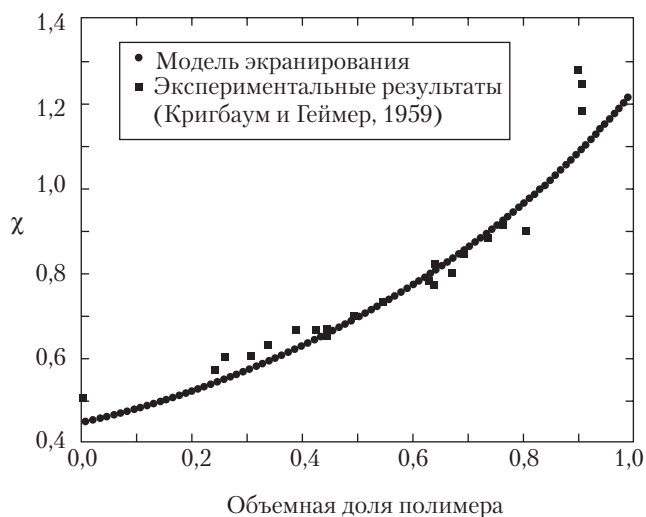


Рис. 4.18. Сравнение параметра  $\chi_{\text{exp}}$  найденного из эксперимента, с величинами  $\chi_s$  и  $\chi_{\text{HP}}$  полученными с помощью уравнений (4.88) и (4.89) для растворов полистирол–циклогексан. (P.C. Painter с сотр. *Macromolecules*, 30, 7529 (1997).)

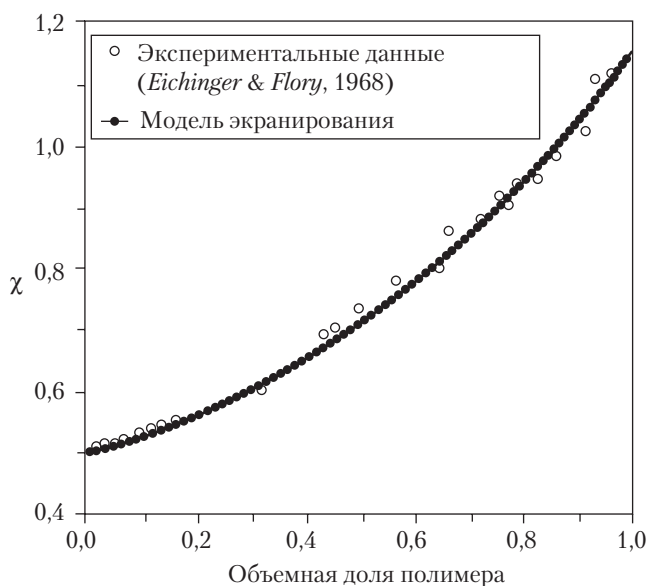


Рис. 4.19. Аналогичное (см. рис. 4.18) сравнение рассчитанных и экспериментальных величин  $\chi$ , но для растворов полиизобутилен–бензол. (P.C. Painter с сотр. *Macromolecules*, 30, 7529 (1997).)

## XII. Литература

1. P.J. Flory, in *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, NY, 1953.
2. P.J. Flory, *J. Chem. Phys.*, 12, 425 (1944).
3. M.M. Coleman, J.F. Graf, and P.C. Painter, in *Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends*, Technomic Publishing, Inc., Lancaster, PA, 1991.
4. M.M. Coleman and P.C. Painter, *Prog. Polym. Sci.*, 20, 1 (1995).
5. M.M. Coleman and P.C. Painter, *Applied Spectroscopy Reviews*, 20, 255 (1984).
6. M.M. Coleman, G.J. Pehlert, and P.C. Painter, *Macromolecules*, 29, 6820 (1996).
7. G.C. Pimentel and A.L. McClellan, in *The Hydrogen Bond*, W.H. Freeman and Co., San Francisco and London, 1960.
8. I. Nagata, *J. Phys. Chem.*, 252, 305 (1973).
9. I. Prigogine, A. Bellemans, and V. Malthot, in *The Molecular Theory of Solutions*, Interscience, New York, 1957.
10. P.J. Flory, *J. Chem. Phys.*, 14, 49 (1946).
11. A.V. Tobolsky, *J. Chem. Phys.*, 12, 402 (1944).
12. A.V. Tobolsky and P.J. Blatz, *J. Chem. Phys.*, 13, 379 (1945).
13. C.B. Kretschmer and R. Wiebe, *J. Chem. Phys.*, 22, 1697 (1954).
14. P.C. Painter, Y. Park, and M.M. Coleman, *Macromolecules*, 21, 66 (1988).
15. P.C. Painter, Y. Park, and M.M. Coleman, *Macromolecules*, 22, 570 (1989).
16. Painter, Y. Park, and M.M. Coleman, *Macromolecules*, 22, 580 (1989).
17. M.M. Coleman, C.J. Serman, D.E. Bhagwagar, and P.C. Painter, *Polymer*, 31, 1187 (1990).
18. P.C. Painter, J.F. Graf, and M.M. Coleman, *J. Chem. Phys.*, 92, 6166 (1990).
19. K.B. Whestel and J.H. Lady, in *Spectrometry of Fuels*, H. Friedel (ed.), Plenum, London, 1970.
20. Y. Marcus, in *Introduction to Liquid State Chemistry*, John Wiley and Sons, New York, 1977.
21. C.J. Serman, P.C. Painter, and M.M. Coleman, *Polymer*, 32, 1049 (1991).
22. D.E. Bhagwagar, P.C. Painter, M.M. Coleman, and T.D. Krizan, *J. Polym. Sci., Part B, Polymer Physics*, 29, 1547 (1991).
23. D.E. Bhagwagar, P.C. Painter, and M.M. Coleman, *Macromolecules*, 25, 1361 (1992).
24. Y. Xu, P.C. Painter, and M.M. Coleman, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 51, 61 (1991).
25. D.E. Bhagwagar, Ph.D. Thesis, The Pennsylvania State University, 1994.
26. D.E. Bhagwagar, P.C. Painter, and M.M. Coleman, *Macromolecules*, 27, 7139 (1994).
27. P.C. Painter, S.L. Shenoy, D.E. Bhagwagar, J. Fishburn, and M.M. Coleman, *Macromolecules*, 24, 5623 (1991).
28. P.C. Painter, J.F. Graf, and M.M. Coleman, *Macromolecules*, 24, 5630 (1991).
29. A.M. de Ilarduya, J.J. Iruin, and M.J. Fernandez-Berridi, *Macromolecules*, 28, 3707 (1995).
30. E. Espi, M. Alberdi, M.J. Fernandez-Berridi, and J.J. Iruin, *Polymer*, 35, 3712 (1994).
31. J.A. Pomposo, M. Cortazar, and E. Calahorra, *Macromolecules*, 27, 245 (1994).
32. J.A. Pomposo, E. Calahorra, I. Eguiazabal, and M. Cortazar, *Macromolecules*, 26, 2104 (1993).
33. J.A. Pomposo, M. Cortazar, and E. Calahorra, *Macromolecules*, 27, 252 (1994).

34. C.-C. Ma, H.-D. Wu, P.P. Chu, and H.-T. Tseng, *Macromolecules*, 30, 5443 (1997).
35. B.A. Veytsman, *J. Phys. Chem.*, 94, 8499 (1990).
36. C. Panayiotou and I.C. Sanchez, *J. Phys. Chem.*, 95, 10090 (1991).
37. P.C. Painter, B. Veytsman, and M.M. Coleman, *J. Polym. Sci. A. Polym. Chem.*, 32, 1189 (1994).
38. M.M. Coleman, Y. Xu, and P.C. Painter, *Macromolecules*, 27, 127 (1994).
39. P.G. de Gennes, in *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, 1979.
40. I. Szleifer, *J. Chem. Phys.*, 92, 6940 (1990).
41. K.S. Schweizer and J.G. Curro, *J. Chem. Phys.*, 149, 105 (1990).
42. P.C. Painter, B. Veytsman, S. Kumar, S. Shenoy, J.F. Graf, Y. Xu, and M.M. Coleman, *Macromolecules*, 30, 932 (1997).
43. P.L. Huykens, M.C. Haulait-Pirson, G.G. Siegel, and F. Kapuku, *J. Phys. Chem.*, 92, 6841 (1988).
44. M.L. Huggins, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 49, 9 (1942).
45. E.A. Guggenheim, in *Mixtures*, Oxford University Press, London, 1952.
46. P.C. Painter, L.P. Berg, B. Veytsman, and M.M. Coleman, *Macromolecules*, 30, 7529 (1997).
47. M.M. Coleman, L.A. Narvett, Y.H. Park, and P.C. Painter, *J. Macromol. Sci. Phys.*, B37, 283 (1998).
48. G.J. Pehlert, B. Veytsman, P.C. Painter and M.M. Coleman, *Macromolecules*, 30, 3671 (1997).
49. M.M. Coleman and P.C. Painter, *Macromol. Chem. Phys.*, in press.
50. R. Koningsveld and L.A. Kleintjens, *Macromolecules*, 4, 637 (1971).

# 5. Полимерные смеси по данным аналоговой калориметрии

Кристин Дж.Т. Лэндри

## I. Введение

Главная цель исследования полимерных смесей — понять природу и силу химических и физических взаимодействий, которые стимулируют или, напротив, тормозят взаиморастворимость и совместимость, и на основе этого создавать новые полезные смеси. Метод, получивший название «аналоговая калориметрия», позволяет измерять энтальпию или теплоту смешения низкомолекулярных модельных соединений, которые имеют структуру, близкую к структуре повторяющихся единиц полимеров. Она показала себя крайне полезной для предсказания взаиморастворимости в системе полимер–полимер, и для углубления понимания роли тех аспектов химического строения, которые управляют взаимодействиями и взаиморастворимостью. Данные по теплоте смешения являются также полезными при разработке крупных промышленных систем разделения и необходимы для проверки моделей жидких смесей. Хотя калориметрия применялась для измерения энтальпии смешения для сотен и, может быть, тысяч низкомолекулярных соединений, ее применение для смесей полимер–полимер было ограниченным. Измерение энтальпии смешения является эффективным и относительно простым (хотя не всегда достаточным) способом исследования потенциальной взаиморастворимости пар полимеров. Фазовое поведение может прогнозироваться на основе сочетания калориметрических данных по теплоте смешения и теоретического анализа.

Энтальпия смешения двух высокомолекулярных полимеров недоступна для измерения в объемных образцах из-за низких коэффициентов диффузии и высокой вязкости. Процесс смешения сам по себе генерирует механическую энергию и теплоту внутреннего трения, которые значительно больше, чем энтальпии смешения двух полимеров. Кроме того, энтропийный аспект становится существенным и работает против смешения высокополимеров. Однако поскольку энтальпия смешения возникает из-за изменения энергии, вызванной контактами ближайших соседей, которые очень близки в обоих полимерах смеси и в смесях модельных сое-

динений, энтальпия смешения должна быть, в первом приближении, независимой от молекулярной массы. Хорошее приближение первого порядка для основанных на энтальпии оценок плотностей энергий взаимодействия полимерных смесей можно получить из аналоговой калориметрии, даже если некоторые другие существенные факторы, влияющие на взаиморастворимость макромолекул, в этой методике не учитываются. Среди этих факторов влияние свободного объема, стерические эффекты, стереорегулярность, отличное от статистического распределения контактов, а также микроструктура и энтропийные факторы, которыми нельзя пренебречь.

Потребность в низкомолекулярных модельных соединениях для определения теплоты смешения может рассматриваться как ограничение. Но этот же фактор может быть и преимуществом, поскольку он позволяет легко изменять структуру компонентов без необходимости синтезировать каждый полимер. Это позволяет систематически изменять мономерную структуру полимеров и дает термодинамическую информацию об относительной силе и типах существующих взаимодействий. Изящество и выигрышность этих экспериментов по смешению на низкомолекулярных образцах состоят в том, что энтропия почти всегда гарантирует статистическое смешение компонентов, независимо от того, будет ли энтальпия смешения экзотермической или эндотермической.

Применение методов вклада группы по отношению к теплотам смешения обеспечивает (в сочетании с моделями уравнения состояния решеточной жидкости) более количественный подход к прогнозированию фазового поведения, такого как нижняя критическая температура растворения (НКТР). В этой главе описано применение аналоговой калориметрии для изучения полимерных смесей. Основные моменты будут иллюстрироваться примерами, взятыми из литературных источников.

## II. Термодинамическое обоснование и теоретические подходы

Во многих случаях наблюдаемая взаиморастворимость полимерных смесей является прямым результатом вклада отрицательной энтальпии смешения ( $\Delta H_m$ ) в общую свободную энергию смешения ( $\Delta G_m$ ), которая является фундаментальной термодинамической величиной, контролирующей взаиморастворимость.  $\Delta G_m$  содержит как энтальпийный, так и энтропийный ( $\Delta S_m$ ) вклады, то есть  $\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$  и, следовательно, в равновесии для однофазной смеси должно выполняться требование  $\Delta G_m < 0$ . Комбинаториальные энтропийные члены всегда способствуют смешению. Однако высокомолекулярные полимеры имеют большие молярные объемы, и вклады комбинаториальных энтропийных членов очень малы, так что во многих случаях ими можно пренебречь. Таким образом, энтальпийные вклады становятся критическими в экспериментах по определению теплоты смешения.

Теплота смешения двух компонентов зависит от разности энергий взаимодействия смешанных и несмешанных компонентов и для систем, в которых взаимодействие реализуется только через дисперсионные силы; она может быть представлена полуэмпирическим соотношением, предложенным Скэтчардом:



$$\Delta H_m = V\phi_i\phi_j(\delta_i - \delta_j)^0, \quad (5.1)$$

где  $\delta_i$  и  $\delta_j$  — параметры растворимости;  $\phi_i$  и  $\phi_j$  — объемные доли;  $V$  — общий объем системы.

В этом случае энтальпия смешения всегда будет положительной или нулевой, (если  $\delta_i$  и  $\delta_j$  равны), что, в конечном счете, ведет к вкладу в  $\Delta G_m$ , который не благоприятствует смешению.

Однако во многих системах существуют специфические взаимодействия, такие как водородные связи или дипольные взаимодействия, дающие отрицательную величину  $\Delta H_m$  и благоприятный вклад в свободную энергию смешения. Энтальпия смешения в этом случае может быть записана в следующем эмпирическом виде:

$$\Delta H_m/V = RT(\chi_{ij}/V_{ref})\phi_i\phi_j, \quad (5.2)$$

где  $\chi_{ij}$  — параметр бинарного взаимодействия;  $V_{ref}$  — объем произвольного сегмента (или объем сравнения), который плохо определен для полимеров, но обычно выбирается как мольный объем повторяющейся единицы.

В полимерных смесях конкретные повторяющиеся единицы обычно имеют сильно различающиеся мольные объемы, и выбор величины  $V_{ref}$  становится произвольным. Иногда эту величину можно приравнять среднему значению мольных объемов повторяющихся единиц. Многие авторы предпочитают использовать плотность энергии взаимодействия ( $B_{ij}$ ) вместо безразмерного параметра  $\chi_{ij}$ , поскольку использование произвольно выбранных объемов сравнения, входящих в определение последнего параметра, может приводить к путанице. В таких случаях используется следующее соотношение:

$$B_{ij} = RT\chi_{ij}/V_{ref}. \quad (5.3)$$

Параметры взаимодействия можно получить путем подбора данных по теплоте смешения жидких аналогов повторяющихся полимерных единиц в уравнениях (5.2) и (5.3). Смешение предполагается статистическим, что не является обязательным в случае, когда вовлечены сильные направленные взаимодействия. В простых выражениях взаиморастворимость связана с  $\chi_{blend}$  (или  $B$ , или  $\Delta H_m$ )  $< 0$ , а взаимная нерастворимость — с  $\chi_{blend}$  (или  $B$ , или  $\Delta H_m$ )  $> 0$ . Более подробные сведения о термодинамике взаиморастворимости смесей читатель может найти в главе 3 этой книги.

Иногда для определения экзотермических и эндотермических процессов используются различные обозначения. В этой главе мы везде будем считать отрицательную теплоту смешения экзотермической, а положительную эндотермической.

Чтобы получить максимальную информацию из данных по теплоте смешения, эти данные часто сопоставляются с теоретическими моделями. Наиболее часто используется модель бинарного взаимодействия [1–4], а также другие методы групповых вкладов, среди которых *UNIQUAC* и модифицированная квазихимическая

модель Гуттенгейма ( $MGQ$ ), теории, основанные на уравнении состояния [8–13], модель ассоциации [14] и комбинации указанных моделей. С помощью этих моделей можно получить энергии взаимодействия и подойти к возможности применять данные по теплоте смешения для прогнозирования фазового поведения. Каждая из этих моделей будет кратко рассмотрена в этой главе, но более подробно они обсуждаются в главах 2, 3 и 4 этой книги.

Хотя специфические взаимодействия между группировками могут привести к отрицательной плотности энергии и способствовать взаиморастворимости, это не является необходимым условием. Внутреннее отталкивание между различными ковалентно связанными мономерами или единицами в полимере или сополимере даст вклад в теплоту смешения, и может привести к взаиморастворимости с другим полимером. Такая ситуация наблюдалась во многих исследованиях, и она лучше всего проиллюстрирована в модели бинарного взаимодействия среднего поля [1–4]. Эта модель обычно рассматривает смеси сополимеров или сополимеров и гомополимеров; она подробно описана в главе 3 этой книги.

Чтобы показать на примере этот подход, рассмотрим случай смеси сополимера, состоящего из субъединиц 1 и 2, с гомополимером, состоящим из единиц 3. Плотность энергии смешения дается суммой взаимодействий между единицами различных полимеров минус сумма взаимодействий между единицами внутри одного полимера:

$$B = B_{13}\phi_1' + B_{23}\phi_2' - B_{12}\phi_1'\phi_2', \quad (5.4)$$

где  $\phi_1$  и  $\phi_2$  — соответствующие объемные доли единиц 1 и 2 в сополимере; члены  $B_{ij}$  — плотности энергий взаимодействия для смешения различных единиц  $i$  и  $j$ .

Если присутствуют только эндотермические взаимодействия, то есть все величины  $B_{ij}$  положительные, то достаточно большая величина  $B_{12}$  может привести к отрицательной плотности энергии взаимодействия и, таким образом, к взаиморастворимости. Уравнение (5.4) является упрощенной версией уравнения (3.13) из главы 3, которое использовалось для описания более сложных смесей.

Применение модели бинарного взаимодействия для интерпретации калориметрических результатов [15] по смесям полиметилметакрилата (ПММА) со стирол-акрилонитрилом (САН) показало хорошее, хотя и не идеальное согласие с наблюдаемой взаиморастворимостью. Смеси низкомолекулярных модельных соединений АН [ацетонитрил (1)], С [толуол (2)] и ММА [метилизобутират (МИБ, 3)] в каждой паре проявляют эндотермические теплоты смешения, причем  $B_{12}$  значительно превышает  $B_{13}$  и  $B_{23}$ . Уравнение (5.4) было использовано для расчета плотности энергии взаимодействия в зависимости от содержания АН в сополимере. Эти результаты показаны на рис. 5.1 вместе с результатами, полученными с помощью экспериментальной проверки модели бинарного взаимодействия, путем предварительного смешения модельных С и АН, и последующим смешением этой предварительно полученной смеси с МИБ. В исследованном диапазоне составов наблюдалось экзотермическое поведение. Диапазон экзотермического поведения четко связан с диапазоном составов САН, взаиморастворимых с ПММА.

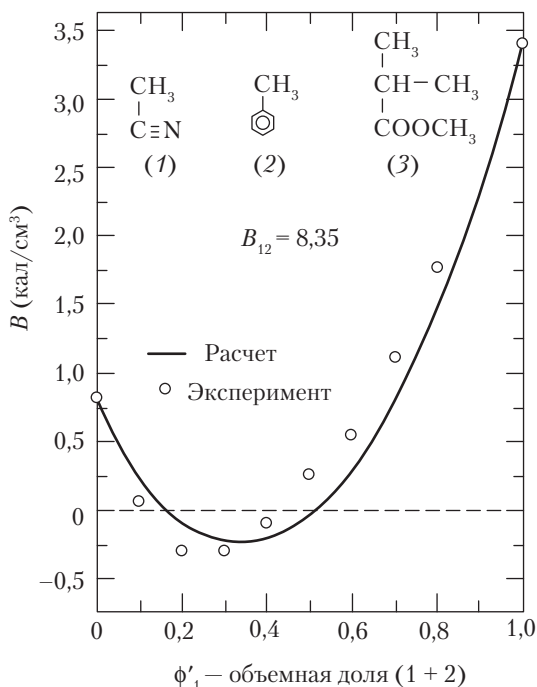


Рис. 5.1. Плотности энергий взаимодействия для смешения 3-метилизобутирата с предварительно приготовленной смесью 1 (ацетонитрил) и 2 (толуол). Кружки показывают экспериментальные величины, а сплошная линия рассчитана из уравнения (5.4) [15]

Этот подход также полезен для смесей гомополимеров, в которых каждый полимер может быть разделен на различные единицы. Например, в смесях поливинилиденфторида (ПВДФ) с ПММА, ПВДФ может рассматриваться как сополимер из «мономеров»  $\text{CH}_2$  и  $\text{CF}_2$ . ПММА можно рассматривать как  $\text{CH}_2 - \text{C}(\text{CH}_3)$  и полярную карбонильную группу. Теплоты смешения показывают, что смесь гексана с перфторгексаном является эндотермической до предела, примерно, 2000 Дж/моль [16]. Подобным образом смешение полярного эфира, например, метилацетата, с каким-либо алканом, скажем, циклогексаном, является в определенной степени эндотермическим. Поэтому должно быть отталкивание между группами  $\text{CH}_2$  и  $\text{CF}_2$ , как и между эфирной группой и углеводородами. Эти сильные внутренние отторжения в конечном итоге отражаются во взаиморастворимости, которую проявляет ПВДФ с полимерами, содержащими эфирные группы, такими как ПММА и полиэтилакрилат.

Другие методы групповых вкладов, более сложные, чем модель бинарного взаимодействия, также используются для исследования влияния неодинаковых взаимодействующих групп на экспериментально измеренную теплоту смешения. Их применение позволяет избежать необходимости находить близкие аналоги повторяющихся единиц полимеров. Любая модель, позволяющая точно рассчитать

теплоту смешения через взаимодействия групп, полезна. Широко используемые в расчетах химического инжиниринга групповые вклады представляют метод активных функциональных групп (*UNIFAC*) и квазихимический метод *UNIQUAC* [5]. Другим подобным методом является *MGQ* [5, 6]. Имеется небольшое, но очевидное различие между моделями *UNIQUAC* и *MGQ*. Прежде всего, оно заключается в способе подсчета локальных поверхностных долей взаимодействующих ячеек. Модель *MGQ* учитывает нестатистический характер процесса смешения [17]. Обе модели требуют по два параметра на взаимодействующую группу. Эти модели гораздо лучше соответствуют данным по теплоте смешения в широком диапазоне, чем модель бинарного взаимодействия с одним параметром на группу. Модельные параметры рассчитываются из подгонки кривых теплот смешения для нескольких пар жидкостей, и эти подгоночные кривые используются для предсказания теплоты смешения для систем, выходящих за диапазон набора данных, использованных для оценки параметров. Параметры взаимодействия групп, полученные из величин теплоты смешения различных алканов с эфирами, эфиров с хлорированными углеводородами и алканов с хлорированными углеводородами были использованы для предсказания теплот смешения повторяющихся единиц различных алифатических полиэфиров с поливинилхлоридом [5].

В моделях предполагается, что каждая молекула может быть разделена на структурные единицы, например группы  $\text{CH}_2$ , так что даже чистый материал в смеси представляется как смесь взаимодействующих структурных групп. В рамках этого подхода можно получить параметры *B* из данных по теплоте смешения для множества жидкостей, которые различаются по какой-либо конкретной повторяющейся единице. Этот подход концептуально идентичен модели бинарного взаимодействия. На рис. 5.2 показано, как несколько полимеров (или модельных соединений) могут быть разделены на эти структурные единицы. Среди проблем методов групповых вкладов имеется проблема в том, что не существует теоретической основы для определения функциональных групп, и априорно нет способа для определения того, когда прогноз группового вклада может быть ошибочным [18]. Один из методов разделения молекул или повторяющихся единиц полимера на группы основан на приближении, предложенном Ву и Сандлером [18], в котором предполагается, что взаимодействие между молекулами зависит от электростатических сил между ними. Этот метод определяет группу как электронейтральный набор атомов с общим малым электростатическим зарядом, который остается строго постоянным, независимо от остальной части молекулы. Атомные заряды могут быть рассчитаны теоретически методами квантовой механики или с помощью других методов расчета заряда, в частности, тех, что описаны в работах [19] и [20].

Как модель *UNIQUAC*, так и модель *MGQ* одинаково хорошо описывают слабо взаимодействующие системы. Однако, когда энергетические параметры становятся больше по величине (более сильные взаимодействия), модель *MGQ* предпочтительнее, как, например, в случае смесей полярных соединений поливинилхлорида с рядом алифатических полиэфиров [6]. Некоторые ограничения на применение этих моделей проистекают из того факта, что *B* рассматривается как параметр исключи-

тельно энтальпийной природы, что неверно для смесей, в которых имеются сильные направленные взаимодействия. Самоассоциация, тактичность полимеров или ветвления в повторяющихся единицах не рассматриваются; температурная зависимость параметров не отражена, и, таким образом, НКТР адекватно не предсказывается [17]. Потенциальным преимуществом метода группового вклада является то, что группы и связанные параметры можно легко использовать для предсказания поведения новых систем.

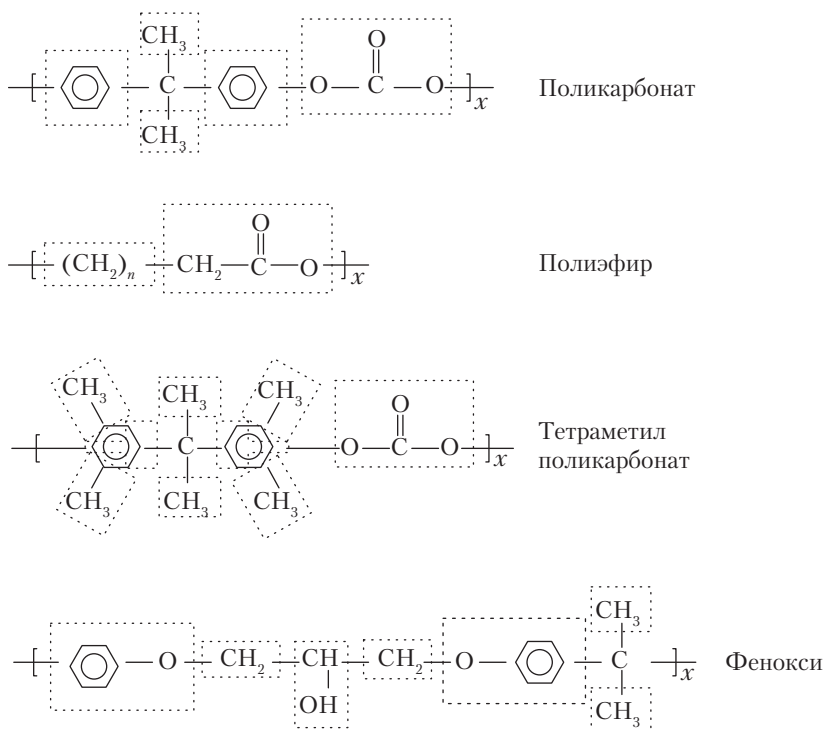


Рис. 5.2. Схема разделения повторяющихся единиц на структурные группы [17]

Эффекты свободного объема принимаются в расчет при использовании *теорий уравнения состояния* [10], в частности, теории Флори–Паттерсона [10, 11] и теории решеточной жидкости Санчеса–Лакомба (СЛ) [8, 12, 13], причем как для аналогов, так и для смесей полимеров. Эти теории, как правило, привлекаются, когда нужен более детальный ответ на вопросы о фазовой диаграмме полимерной смеси [9], в том числе об избыточном объеме, НКТР и параметре взаимодействия в атермальных растворах и их зависимости от концентрации. Величины параметров уравнения состояния можно получить из экспериментальных данных типа «давление–объем–температура» (*PVT*-диаграмма) для низкомолекулярных аналогов различных мономеров и применить их непосредственно в расчетах смесей [21, 22]. Энергия взаимо-

действия в плотноупакованном состоянии,  $\Delta P_{ij}^*$  может быть рассчитана из данных по теплоте смешения, изменению объема при смешении, и из параметров уравнения состояния. Этот расчет требует очень точных данных по коэффициентам теплового расширения и коэффициентам сжимаемости чистых компонентов. Эта теория подробно рассмотрена в главах 2 и 3 этой книги.

Экспериментальные исследования показали, что измеренные теплоты смешения аналогов, проявляющих экзотермическое поведение, уменьшаются по величине при увеличении температуры. При смешении диэтиладипината с дифенилкарбонатом при температурах от 85 до 215 °C [23] теплота смешения становится менее экзотермичной по мере роста температуры. Теплоты смешения *N,N*-диметилпропионамида (ДМП) с различными замещенными фенолами были менее экзотермическими при 120 °C, чем при 50 °C [24]. С другой стороны, эндотермичность энтальпии смешения метанола с *n*-гексаном возрастает при увеличении температуры [25].

Теории уравнения состояния наиболее полезны для прогноза температурных эффектов. Однако известны исследования, в которых с относительным успехом применялся метод *MGQ*. Например, он был использован для предсказания НКТР в смесях поливинилфенол (ПВФ)–полибутилметакрилат (ПБМА) [7]. Эти результаты количественно совпадают с экспериментальными результатами, хотя в предшествующих работах [5, 6, 17] предполагалось, что метод *MGQ* не может предсказать поведения НКТР.

Сочетание метода *MGQ* с теорией решеточной жидкости улучшило возможности метода для предсказания фазовых диаграмм [26–28]. Модель *MGQ* генерирует энергетические параметры на основании данных о теплотах смешения. Когда энергетические параметры определены, остальные параметры для модели СЛ можно оценить из *PVT*-диаграммы и спинодальных кривых, так что можно рассчитать НКТР. Модель *MGQ* не дает механизма спинодального распада; он дается моделью решеточной жидкости, которая нуждается в анализе теплот смешения для определения энергетических параметров. Процесс комбинирования был применен к смесям поливинилметилэфира (ПВМЭ) и полистирола (ПС), полиметилметакрилата и поливинилхлорида (ПВХ), полиметилметакрилата и полиэтиленоксида (ПЭО) с хорошим количественным совпадением [26].

В моделях среднего поля, таких как теория Флори–Хаггинса и теория уравнения состояния, не предполагается прямых специфических взаимодействий, таких как водородные связи [29]. Теория ассоциации растворов с водородной связью [30] была распространена [10, 14] на описание термодинамики полимерных смесей с сильными специфическим взаимодействиями. Модель ассоциации позволяет рассчитать свободную энергию смешения как функцию состава и температуры, так что становится возможным построить фазовые диаграммы и окна взаиморастворимости. Эта модель подробно описана в [14] и в главе 4 этой книги. Константы равновесия и энтальпии водородной связи, относящиеся к равновесной ассоциации, необходимы для количественного расчета этой избыточной свободной энергии, и они могут быть оценены с помощью инфракрасной Фурье-спектроскопии. Большинство полимерных смесей, адекватно описываемые этой моделью — это смеси, в ко-

торых один из компонентов является полимером с заметной способностью к образованию водородных связей не только через интерассоциацию, но и посредством самоассоциации [29, 31].

### III. Эксперимент и выбор модельных соединений

Для измерения теплоты смешения как низкомолекулярных модельных соединений, так и полимеров из теплоты растворения, используются калориметры многих типов. Среди них калориметр с навеской [32, 33], с титрованием [34], в потоке [35–37], с разбавлением растворов [25, 38], Кальвэ [22, 39] и адиабатические [23] калориметры. Все индивидуальные и коммерческие калориметры дают результаты с исключительной точностью.

Основная погрешность определения теплоты смешения возникает из-за пространства смесительной кюветы, заполненного паром. Поэтому в теплоту смешения должна вноситься поправка на эффект испарения. Эта ошибка обычно меньше 10%, а чаще она не превышает 3% [23]. Однако, когда один или несколько компонентов имеют высокую испаряемость, ошибка может быть больше. Например, из-за высокого давления пара этилацетата (модельное соединение для сополимера этиленвинилацетата (ЭВА), смешиваемого с аналогом ПВХ) при 25 °С происходит некоторое предварительное смешение в паровой фазе в сообщающемся пространстве между двумя камерами [40]. Это предварительное смешение привело к слишком малым величинам теплоты смешения. Ошибка в некоторых случаях может достигать 20%. Короткое время установления равновесия и поддержание температуры измерения намного ниже точки кипения каждого из компонентов позволяет уменьшить эти эффекты.

Выбор структуры модели или аналога полимера существенно, поскольку различные модельные соединения для одного и того же полимера могут дать несколько отличные результаты. Необходимо принять во внимание некоторые практические вопросы, такие как точки плавления (поскольку опыты по смешению обычно производятся с расплавами модельных соединений), доступность или простота синтеза, а также структурная идентичность с данным полимером. Типичное модельное соединение должно содержать все необходимые функциональные группы, чтобы иметь структуру, подобную мономерным единицам полимера (например, гидрогенизированную форму мономера), либо димерную или циклическую форму соответствующей единицы. Олигомеры также использовались в качестве модельных соединений для некоторых полимеров. Для полярных молекул близость параметров растворимости между аналогом и полимером весьма важна [41]. Несколько репрезентативных модельных соединений показаны в табл. 5.1 и 5.2. Циклические аналоги ослабляют вклад от концевых групп, однако циклика не столь склонна к взаимодействиям, как ее линейные аналоги. Кроме того, из-за потенциально большого несоответствия молекулярных весов, объемов и числа взаимодействующих ячеек в расчете на одну молекулу в этих циклических компонентах, кривые теплоты смешения должны быть нормализованы на молярные объемы и/или число боковых



групп (или взаимодействующих групп) циклической молекулы [45, 46]. Трудности, возникающие при выборе идеальных модельных соединений, мы проиллюстрируем несколькими примерами.

ПВХ взаиморастворим с сополимерами САН, имеющими в своем составе АН от 11,5 до 26%. ПВХ не смешивается с ПС или полиакрилонитрилом (ПАН), а ПС не смешивается с ПАН. В исследовании, посвященном теплоте смешения [47], смеси 1,3-дихлорбутана (1,3-ДХБ) с аналогами ПС и акрилонитрила, результаты оказались зависящими от выбранных конкретных аналогов. Модели для ПС включали олигомеры стирола со степенями полимеризации от двух до четырех (анионным инициатором служил вторбутил лития), толуол, этилбензол и кумен (изопропилбензол). Модели для ПАН включали ацетонитрил, пропионитрил, изобутиронирил и 2-метилглутаронитрил. Моделью для ПВХ служил 1,3-ДХБ. Экспериментально труднее измерять теплоту смешения для более высоких олигомеров из-за их вязкости и пониженных энтропийных эффектов, которые обеспечивают хорошее статистическое смешение; смешение олигомеров ПС с 2-метилглутаронитрилом было неудачным, поскольку возникло фазовое разделение.

Кроме того, каждая молекула олигомера содержит вторбутиловые концевые группы, которые влияют на взаимодействие и теплоту смешения. Для смесей олигомеров ПС с 1,3-ДХБ или с моделями АН были получены положительные величины  $B$ , как и ожидалось, однако их абсолютные значения отличались для каждой пары и сильно зависели от содержания алкильных групп в модели АН. Смешение 1,3-ДХБ с этилбензолом, толуолом и куменом показало экзотермическую теплоту смешения, величина которой уменьшалась с увеличением размера алкильной группы. Преми́ксы модельных соединений часто используются для имитации поведения статистического сополимера. Преми́ксы олигомера стирола и изобутиронитрила были использованы для имитации САН [47], и они показали экзотермическое поведение в определенном диапазоне содержания АН в преми́ксе при смешении с 1,3-ДХБ, что соответствовало результатам, полученным с помощью модели бинарного взаимодействия и трех попарных величин  $B$ . Однако окна взаиморастворимости были намного шире, чем те, что получались для смесей полимеров. Основная проблема, по-видимому, состоит в подборе наиболее представительных аналогов.

Предварительное смешение модельных соединений не всегда дает правильное представление о сополимере, в особенности когда имеются сильные взаимодействия и самоассоциация. Преми́ксы кислотных аналогов (например, уксусной кислоты, пропионовой кислоты) со стирольными аналогами приготавливались для представления сополимера стирол-акриловая кислота (САК) [48]. Эти преми́ксы затем смешивались с аналогом ПММА. Несколько аналогов каждой смеси затем использовались. Эти исследования показали эндотермические теплоты смешения в противовес тому, что ожидалось, поскольку смеси ПММА с САК демонстрируют взаиморастворимость при низких уровнях АК. Этот результат был объяснен более высокой степенью самоассоциации низкомолекулярных кислот даже при разбавлении стирольными аналогами по сравнению с самоассоциацией кислотных единиц в сополимерах. Это различие было подтверждено данными ИК Фурье-спектроскопии, согласно которым специфические взаимодействия проявляются в этих полимерах,



но не в аналогах [49]. Эти результаты показывают, что соединение кислот в одной молекуле ограничивает возможность внутримолекулярного взаимодействия, оставляя больше кислотных групп для участия в водородных связях с аналогом ПММА.

Другой практической проблемой, возникающей при измерении теплоты смешения низкомолекулярных аналогов, являются ограничения по температуре. Многие потенциальные аналоги при комнатной температуре находятся в твердом состоянии, и имеют весьма высокую температуру плавления, а именно в этой точке становятся возможными химические реакции компонентов, термодеструкция и приближение к точке кипения другого компонента смеси, что безусловно важно. Повышенное давление пара увеличивает экспериментальную ошибку измерений. Чтобы преодолеть эти ограничения, проводились опыты с разбавлением (что, в принципе, аналогично предварительному смешению). В работе [44] для моделирования смесей сополимера стирол-4-карбоновой кислота с поли-*N,N*-диметилакриламидом (ПДМА) было проведено смешение 4-этилбензойной кислоты (4-ЭБА), имеющей температуру плавления 112 °С, с ДМФ (жидким). Чтобы избежать трудностей из-за высокой температуры плавления 4-ЭБА, последняя смешивалась с различными количествами этилбензола (ЭБЗ), доводя, таким образом, образец до жидкого состояния. Эта смесь затем смешивалась с ДМФ. Результаты для чистых смесей 4-ЭБА-ДМФ были получены из этих экспериментов с помощью модели бинарного взаимодействия. Для этого было использовано уравнение (5.4), в котором 1 = ЭБЗ, 2 = 4-ЭБА, 3 = ДМФ, а  $\phi'_i$  — объемная доля компонента *i* в премиксе.

Кроме вышеназванных ограничений на использование низкомолекулярных аналогов для моделирования высокомолекулярных полимеров, в теплоту смешения могут давать вклад и другие факторы. Среди них структурные и размерные эффекты (размер и геометрия боковых групп существенно влияет на взаиморастворимость) [16], индуктивные эффекты (прикрепление групп  $\text{CH}_2$  и  $\text{C}_2\text{H}_5$  к фенильному кольцу может влиять на его взаимодействие) и эффекты распада структуры [50].

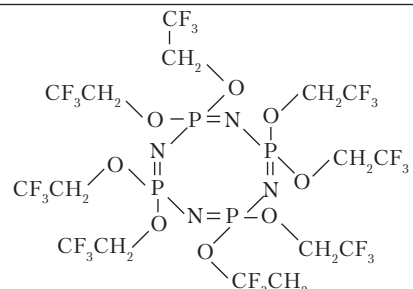
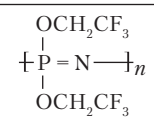
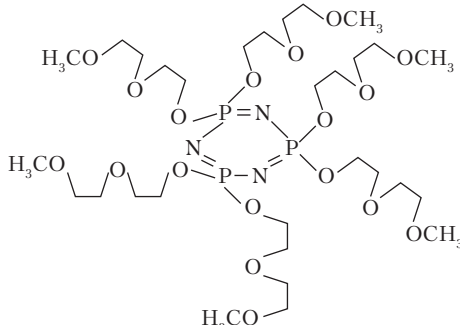
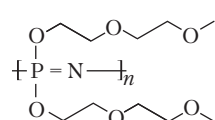
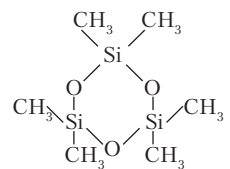
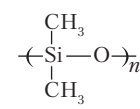
Низкомолекулярные модели для ПЭО могут иметь гидроксильные группы на одном конце, на обоих концах, или ни на одном конце. Хотя ПММА и ПЭО взаиморастворимы, аналоги ПЭО с гидроксильными концевыми группами смешиваются с МИБ (модель для ПММА) эндотермически [51], что возможно как результат самоассоциации в чистом состоянии. При исследовании теплоты смешения воды с олигомерами ПЭО [34] результаты сильно зависели от характера концевых групп, степени олигомеризации (повторения атомов кислорода) и состава. Разрушение высокосвязанной структуры воды также является важным фактором.

Всегда остается некоторая неопределенность в отношении корреляции между структурой модельных соединений и структурой полимеров. Однако влияние выбора идеального модельного соединения может быть уменьшено при использовании методов группового вклада в сочетании с более адекватным способом деления молекул на субъединицы исходя из электронейтральности [18]. Этот подход был реализован на нескольких смесях, в которых не было сильных взаимодействий [19, 20]. Среди изученных образцов были смеси ПС с поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксидом (ПФО), бисфенол-А-поликарбонатом (БФА-ПК), тетраметилбисфенол-А-поликарбонатом (ТМПК) и полиакрилонитрилом.

Таблица 5.1. Типичные модельные соединения и соответствующие им полимеры

Модель	Полимер	Литература
Метил-изобутират (МИБ)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CHCH}_3 \\   \\ \text{C} = \text{O} \\   \\ \text{OCH}_3 \end{array}$ Полиметил-метакрилат (ПММА)	$\left( \text{CH}_2 - \underset{\substack{  \\ \text{C} = \text{O} \\   \\ \text{OCH}_3}}{\text{CH}} \right)_n$ 44
N,N-диметилпропионамид (ДМП)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2 \\   \\ \text{C} = \text{O} \\   \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$ Поли-N,N-диметил-акриламид (ПДМА)	$\left( \text{CH}_2 - \underset{\substack{  \\ \text{C} = \text{O} \\   \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2}}{\text{CH}} \right)_n$ 44
4-этилфенол (ЭФ)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{OH} \end{array}$ Поли-4-винилфенол (ПВФ)	$\left( \text{CH}_2 - \underset{\substack{  \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{OH}}}{\text{CH}} \right)_n$ 44
α,α-бистрифторметил-4-этилбензол-метанол (НФН)	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{CH}_2 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{CF}_3 - \text{C} - \text{CF}_3 \\   \\ \text{OH} \end{array}$ Поли-п-гексафтор-2-гидроски-2-пропил-стирол	$\left( \text{CH}_2 - \underset{\substack{  \\ \text{C}_6\text{H}_4 \\   \\ \text{CF}_3 - \text{C} - \text{CF}_3 \\   \\ \text{OH}}}{\text{CH}} \right)_n$ 44
Фенилсульфид	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{S} - \text{C}_6\text{H}_5$ Поли-фенилен-сульфид	$\left( \text{C}_6\text{H}_4 - \text{S} \right)_n$ 43
Дифенил-карбонат	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{O} - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_5$ Бисфенол-А-поли-карбонат	$\left( \text{O} - \text{C}_6\text{H}_4 - \underset{\substack{  \\ \text{CH}_3}}{\text{C}}(\text{CH}_3) - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{O} - \text{C}(=\text{O}) \right)_n$ 23
Дифенокси-пропанол (ДФП)	$\text{C}_6\text{H}_5 - \text{O} - \text{CH}_2 - \underset{\substack{  \\ \text{OH}}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{C}_6\text{H}_5$ Фенокси	$\left( \text{C}_6\text{H}_4 - \underset{\substack{  \\ \text{CH}_3}}{\text{C}}(\text{CH}_3) - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{OCH}_2 - \underset{\substack{  \\ \text{OH}}}{\text{CH}} - \text{CH}_2 - \text{O} \right)_n$ 42
Диэтилади-рат (ДЭА)	$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - (\text{CH}_2)_4 - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ Поли-1,4-бутилен-адипат (ПБА)	$\left( (\text{CH}_2)_4 - \text{O} - \text{C}(=\text{O}) - (\text{CH}_2)_4 - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} \right)_n$ 42

Таблица 5.2. Циклические модельные соединения и соответствующие им полимеры

Модель	Полимер	Литература
(ТФЭФ) <sub>3</sub> 	Полибистрифтхорэтоксифос- фазен 	45
(МЭЭФ) <sub>3</sub> 	Полибисметоксиэтоксифос- фазен 	45
Гексаметил- циклотри- силоксан 	Полидиметилсилоксан 	43

При таком подходе можно воспользоваться полной базой данных по теплотам смешения жидкостей, которая мало известна специалистам в области полимеров [25, 38, 50, 52–59]. Хотя здесь нет возможности описывать эти исследования подробно, укажем, что они привели к глубокому пониманию типов взаимодействия между группами. Эту информацию можно использовать в качестве фундамента при исследованиях полимеров. Кроме того, эти данные могут явиться входными величинами для оценки сегментальных взаимодействий в теориях группового вклада.

Влияние ориентационного порядка на способность взаиморастворения малых молекул широко изучено [54–56]. Эта «корреляция молекулярных ориентаций» (КМО) высоко чувствительна к форме молекул. Как следствие этого, когда алканы с длинной цепью смешиваются с жидкостью, содержащей более изотропные молекулы (такие как разветвленные алканы, например 2,2,4-триметилпентан), то при разрушении ориентационного порядка *n*-алканов имеют место как энтальпийные, так и энтропийные эффекты. Чистое уменьшение свободного объема дает отрицательный вклад, тогда как потеря ориентационного порядка дает положительный вклад как в энтальпию, так и в энтропию взаиморастворения [60]. Теплоты смешения, полученные при 25 °С для смесей диметилсилоксана и алканов, показывают, что в смесях с *n*-алканами мольные теплоты и теплоты на единицу объема были положительными и возрастали с увеличением *n*. В смесях с разветвленными алканами теплоты смешения намного меньше и в меньшей степени изменяются с изменением *n*. Эти результаты объясняются энергетическим эффектом, связанным с КМО в *n*-алканах, что отсутствует в разветвленных алканах и диметилсилоксанах [55].

## **IV. Применение аналоговой калориметрии для исследования полимерных смесей**

### **A. Сравнение с энергиями взаимодействия, полученными другими методами**

Среди других методов, используемых для определения энергий взаимодействия полимер-полимер назовем обращенную газовую хроматографию, рассеяние нейтронов и малоугловое рентгеновское рассеяние, депрессию точки плавления и сорбцию паров. Большинство этих методов дают результаты, содержащие как энтальпийный, так и энтропийный вклады в свободную энергию. Напротив, эксперименты, проводимые с помощью аналоговой калориметрии, дают прямую информацию об энтальпии смешения, а получаемые параметры взаимодействия содержат только энтальпийные вклады.

На рис. 5.3 сравниваются плотности энергии взаимодействия, полученные с помощью аналоговой калориметрии, с такими же данными, но полученными другими методами для соответствующих полимеров — смесей алифатических полиэфиров с полигидроксиэфиром бисфенола-А (Фенокси) [42]. Теплоты смешения определялись для смесей низкомолекулярных эфиров, имеющих различное отношение  $\text{CH}_2$  к  $\text{COO}$  с дифеноксипропанолом — моделью Фенокси. Величины *B*, определенные

из  $\Delta H_m$ , оказались отрицательными для большинства пар в согласии с наблюдаемой взаиморастворимостью соответствующих полимеров. Эти величины также отлично совпадают с величинами  $B$ , полученными методом депрессии точки плавления кристаллизующихся полиэфиров в Фенокси, а также с величинами  $B$ , рассчитанными по понижению сорбции паров метилхлорида в расплавах смесей. Это совпадение показывает, что параметр взаимодействия является термодинамической величиной, связанной, в первую очередь, с избыточной теплотой смешения (по крайней мере, для систем этого типа, в которых взаимодействия относительно слабые), что предполагает анализ Флори–Хаггинса, а также показывает, что подобные механизмы ответственны за экзотермическую теплоту смешения, измеренную непосредственно для аналоговых соединений, и косвенно — по взаиморастворимости полимерных смесей. Результаты, полученные для  $B$  из данных аналоговой калориметрии для различных моделей алифатических полиэфиров с ПВХ [1], показали тенденции и экзотермическое поведение — также одинаковый минимум и слегка различные абсолютные величины — сравнимые с тенденциями и экзотермическим поведением, наблюдаемыми в экспериментах по депрессии точки плавления соответствующих полимеров. Эти различия были отнесены к возможным энтропийным вкладам, свободному объему и вкладам концевых групп модельных соединений.

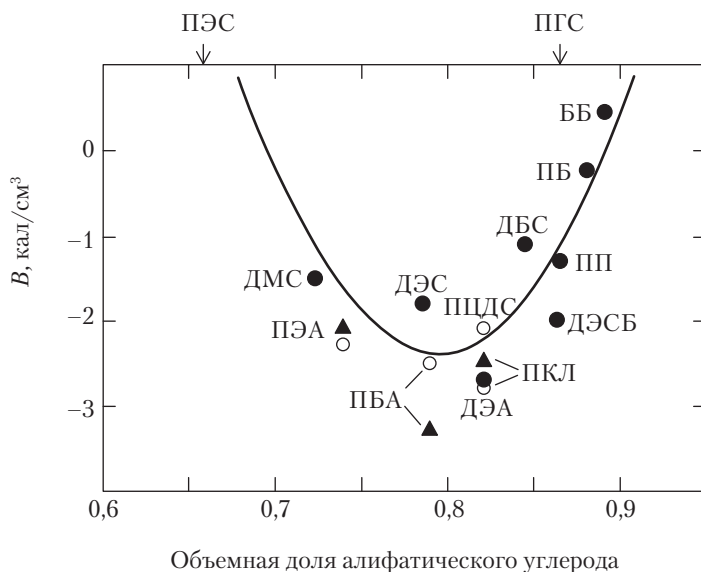


Рис. 5.3. Сравнение энергий взаимодействия, определенных различными методами для смесей Фенокси с различными алифатическими полиэфирами и их аналогами. В список полиэфиров и эфиров-аналогов входят следующие соединения: ПКЛ (поли-ε-капролактон), ПБА (полибутиленадипинат), ПЭА (полиэтиленадипинат), ПЭС (полиэтиленсукцинат), ПГС (полигексаметиленсебацинат), ПЦДС (поли-1,4-циклогександиметанолсукцинат), ПП (пропилпропионат), ББ (бутилбутират), ПБ (пропилбутират), ДБС (дибутилсукцинат), ДЭА (дибутиладипат), (ДЭС) диэтилсукцинат, ДМС (диметилсукцинат) [42]

Были предприняты многочисленные исследования смесей ПС и ПФО. Энергия энтальпийного взаимодействия для смеси ПС-ПФО, полученная из измерений теплот смешения многих модельных соединений с небольшими структурными вариациями и из расчетов энергии взаимодействия по теории бинарного взаимодействия (см. [19] и ссылки там), оказалась равной  $-1,35 \pm 0,13$  кал/моль. Этот результат находится в хорошем согласии с результатами, полученными методом малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) ( $B_{\text{энтальп.}} = -1,46$ ), методом депрессии точки плавления (от  $-1,62$  до  $-2,9$ ), из теплот растворения в *o*-дихлорбензоле [61], по сорбции диоксида углерода и по изменению дилатации [62]. Все величины  $B$  были малыми и экзотермическими, что согласуется с наблюдаемой взаиморастворимостью этой полимерной пары.

Подход группового вклада, о котором мы говорили выше, был применен к данным аналоговой калориметрии смесей ПС с БФА–ПК и дал энтальпийную энергию взаимодействия, равную  $0,41 \pm 0,13$  кал/куб. см [20]. Этот результат находится в хорошем согласии с результатами, полученными с помощью приближения к критическому молекулярному весу (дающего результат 0,43) и по фазовому поведению смесей сополимеров (дающего результат от 0,49 до 0,61), и он отражает наблюдаемое отсутствие взаиморастворимости этих полимеров.

Если энтропийные вклады достаточно малы, то энергии взаимодействия, полученные из теплот смешения, хорошо согласуются с таковыми, полученными другими методами. Однако это не всегда так, если взаимодействие велико и самоассоциация одного компонента значительна, как это имеет место в системах с водородной связью. В смесях ПВФ и полиэфиров, таких как ПЭО и ПВМЭ, большие экзотермические плотности энергии ( $B_{12}$ ) были получены из тех и других данных по теплоте смешения путем применения модельных соединений, и используя данные по депрессии точки плавления для обоих полимерных смесей [63]. Однако величины плотностей энергии взаимодействия были сильно различающимися. Данные по депрессии точки плавления содержат как энтальпийные, так и энтропийные вклады, что отражает важность энтропийных эффектов в этих системах.

## **Б. Смесы, включающие статистические сополимеры, с взаимодействиями (от слабых до средних)**

Измеренная теплота смешения смесей, включая взаимодействия от слабых до умеренных, включает, в основном, два компонента: вклад дисперсионных сил и вклад специфических взаимодействий. Это соотношение можно записать в виде:

$$\Delta H_m(\text{exper}) = \Delta H_m(\text{dispersive}) + \Delta H_m(\text{interaction}). \quad (5.5)$$

В работе [43] результаты исследований теплоты смешения низкомолекулярных модельных соединений для полифениленсульфида (ПФС), смешанных с модельными соединениями различных полимерных семейств, интерпретировались в выражениях уравнения (5.5). По этим данным было видно, что присутствие ароматических боковых групп в силоксановых моделях усиливало их взаиморастворимость

с модельными соединениями ПФС за счет уменьшения различия между параметрами растворимости. Кроме того, хотя эндотермический вклад дисперсионных взаимодействий между моделью ПФС и соединениями, содержащими карбонильные, амидные или аминные группы был, по расчетам, весьма велик, наблюдались небольшие экзотермические теплоты смешения, что указывало на наличие специфических взаимодействий.

Теплоты смешения низкомолекулярных аналогов поликарбонатных смесей с серией полиэфиров [23] были эндотермическими для алифатических поликарбонатных моделей с эфирами, тогда как результаты смешения ароматической модели поликарбоната (дифенилкарбоната, ДФК) с эфирами указывали на экзотермичность. Эти результаты показывают, что взаимодействие, управляющее взаиморастворимостью, происходит между карбонилем эфира и кольцами поликарбоната; возможно, это индуцированное диполями, дипольное  $n-\pi$  взаимодействие. Результаты также показывают, что теплоты смешения становятся менее экзотермическими по мере увеличения отношения  $\text{CH}_2$  к  $\text{COO}$ . Соответствующие алифатические полиэфиры, для которых отношение  $\text{CH}_2$  к  $\text{COO}$  было менее 6, оказались взаиморастворимыми с БФА–ПК.

Иногда теплота смешения аналогов столь мала, что доминируют другие вклады, что ухудшает прогноз, основанный на опытах по теплоте смешения. В работе [35] гидрогенизированные мономеры использовались в качестве аналогов для полимеров поли- $n$ -пропилакрилата и поливинилбутирата. Небольшая эндотермическая теплота смешения предполагает несмешиваемость полимеров, тогда как опыт показывает, что они образуют однородные смеси. В другом исследовании смесей ПС с ПФО или поли-1,4-фениленоксидом для расчета энергии взаимодействия из результатов по теплоте смешения была использована модель бинарного взаимодействия [19]. Для смеси ПС с поли-1,4-фениленоксидом расчет энергии взаимодействия дал  $-0,005 \pm 0,43$  кал/куб. см. Поскольку квадратичное отклонение этой величины намного превышает малое абсолютное значение, надежно предсказать взаиморастворимость смеси невозможно. Исследование показало, однако, что метильное замещение в ароматическом ПФО играет важную роль в определении его взаимодействия с ПС. Энергия взаимодействия, рассчитанная для смеси ПС–ПФО, была намного более экзотермическая ( $-1,35 \pm 0,19$  кал/см<sup>3</sup>), что предсказывает взаиморастворимость этих полимеров.

Теплоты смешения олигомеров различных полиакрилатов и полиметилметакрилатов с хлорированными парафинами измерялись для моделирования соответствующих смесей с ПВХ [64]. Олигомеры с наиболее низким содержанием эфира (полиоктадецилметакрилат, ПОДМА), и с наиболее высоким содержанием эфира (полиметилакрилат, ПМА) обнаружили эндотермическое смешение, тогда как остальные показали экзотермическое смешение, что соответствовало экспериментально зарегистрированной взаиморастворимости полимеров в большинстве случаев. Когда измеренные теплоты смешения были разделены на их дисперсные составляющие (рассчитанные из уравнения (5.1)) и составляющие взаимодействия, величины  $\Delta H_m$  (взаимодействие) оказались более отрицательными при большем содержании эфира.  $\Delta H_m$  (дисперсионное) было, однако, самым высоким для ПОДМА

и ПМА, что объясняет эндотермические теплоты смешения, обнаруженные для ПМА с хлорированным парафином, и отсутствие взаиморастворимости ПМА с ПВХ, несмотря на то, что ПМА имеет высокое содержание эфиров. Эти результаты, однако, предсказывают, что полиоктилакрилат взаиморастворим с ПВХ, что неверно. Результаты для взаиморастворимых систем были проанализированы с помощью теории уравнения состояния Флори, и были построены спинодальные кривые [65]. Эти построения оказались в разумном согласии с экспериментально определенными спинодалями при введении в уравнение состояния Флори отрицательного  $Q_{12}$  (параметр энтропии взаимодействия).

Использование модели бинарного взаимодействия в сочетании с данными по теплоте смешения неоднократно демонстрировало свою полезность для интерпретации экспериментальных результатов по полимерным смесям из статистических сополимеров или из сополимеров с гомополимерами. Было опубликовано много примеров хорошего совпадения между окнами взаиморастворимости, рассчитанными по теплотам смешения и экспериментально наблюдаемым окнами взаиморастворимости полимерных смесей [1, 2, 40, 47].

## В. Смеси с сильными взаимодействиями

Пренебрегая дисперсионными силами, первичный вклад в измеренную энтальпию смешения чистых модельных соединений для смесей с сильными взаимодействиями — это сочетание теплоты разделения самоассоциирующих группировок,  $\Delta H_m$  (самоассоциация) (эндотермическое), и теплоты образования гетероассоциирующих группировок,  $\Delta H_m$  (гетеро):

$$\Delta H_m(\text{exper}) = \Delta H_m(\text{self}) + \Delta H_m(\text{hetero}). \quad (5.6)$$

Чтобы увеличить конечное число межкомпонентных водородных связей в бинарной смеси, донорная молекула должна иметь сильную склонность к передаче своего протона принимающим основными группировкам и одновременно действовать сама как очень слабое основание.

Для сильно взаимодействующих полимеров и их модельных соединений, для которых энтропийные вклады, по предположению, не пренебрежимы, аналоговая калориметрия показала (возможно, неожиданно) свою полезность в предсказании взаиморастворимости и раскрытии ее мелких нюансов, касающихся взаиморастворимости полимерных смесей. Доступная молекулярная информация обычно извлекается с помощью ИК Фурье-спектроскопии и спектроскопии ЯМР.

Теплота смешения, измеряемая для низкомолекулярных аналогов, которые взаимодействуют через водородную связь, как правило, большая и экзотермическая. Эта ситуация показана на рис. 5.4, где результаты по смешению амида ДМП с модифицированными соединениями этилбензола, содержащими отдающие протон группы различных кислотных сегментов представлены в зависимости от состава [44]. Эти аналоговые пары представляют смеси ПДМА с полистиролами, функционализированными кислотами. Как правило, наиболее экзотермичные теплоты смешения



наблюдались при использовании соединений, содержащих гексафторизопопанол (ГФП), сульфокислоту (СК) и, в меньшей степени, функциональные группы фенола (этилфенол (ЭФ)). Спирты (НСН) и карбоновые кислоты (ЭВА) давали существенно меньшие энтальпии смешения. Наблюдаемая взаиморастворимость соответствующих полимеров [44, 66] хорошо коррелировала с данными по теплоте смешения.

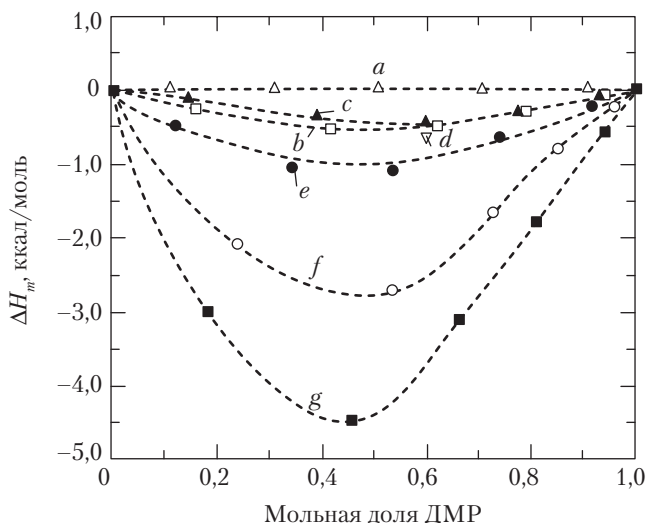


Рис. 5.4. Зависимость от состава для теплоты смешения смесей амида ДМП с а) этилбензолом (ЭБЗ); б) α,α-диметил-4-этилбензолметанолом (НСН); в) 3-этилбензойной кислотой (3-ЭВА); д) 4-этилбензойной кислотой (4-ЭВА), 4-этилфенолом (ЭФ); е) α,α-бис-трифторметил-4-этилбензолметанолом (НФН); и г) 4-этилбензолсульфокислотой (ЭСК) — все при 50 °С. Некоторые из этих структур показаны в табл. 5.1 [44]

Важность силы основности группировок, дающих водородную связь, была показана в исследовании теплот смешения серии ортозамещенных фенолов с амидом (ДМП) или эфиром (МИБ) [24]. Заместители выбирались, чтобы охватить широкую область электронных и стерических характеристик. Результаты по энтальпии смешения не коррелировали только с кислотностью фенола. Взаимодействия, скорее, стимулировались присутствием групп, способных ослаблять основность донора протонов с одновременным увеличением его кислотности. Такие группы либо обладают способностью оттягивать электрон, либо имеют стерическую структуру, которая вызывает эффективное уменьшение электронной плотности около фенольного кислорода. Например, фенол с замещением группой *t*-бутила показывал существенно более экзотермичную теплоту смешения, чем сам фенол, несмотря на высокое рК<sub>а</sub>. Это довольно крупная группа, чтобы экранировать электроны на кислороде, ослабляя основность, и, таким образом, уменьшая степень самоассоциации.

В то же время группа орто-*t*-бутила не столь велика, чтобы протон стал недоступен для других оснований. Таким образом, мы имеем слабое основание и хороший донор водородной связи, который образует сильную гетероассоциацию. Другой крайний случай — 2,6-дизамещение, в котором две большие группы охватывают группу ОН с двух сторон, уменьшая силу гетеромолекулярного взаимодействия, что видно для 2,6-ди-*t*-бутилфенола и 2,6-диметилфенола. В этом случае все возможности взаимодействия для группы ОН, по-видимому, исчерпаны. Другой пример больших экзотермических величин дает гексафторизопропиловый спирт. Это результат сильно кислотной природы группы в сочетании с уменьшением основности гидроксила из-за сильного эффекта оттягивания электронов трифторметильных групп, что существенно снижает самоассоциацию донора водородной связи [24]. Эти эффекты также проявляются в форме и ширине полос ОН в ИК Фурье-спектрах чистых фенольных соединений в жидком состоянии. Эти результаты содержат информацию об относительной пропорции связанных (самоассоциированных) и свободных гидроксильных групп.

Другой важный параметр — это сила основания, вовлеченного в гетероассоциацию, поскольку более сильные основания более эффективны при конкуренции за взаимодействия ячеек с сильными самоассоциирующими группировками. Этот момент становится очевидным, когда кривые теплоты смешения на рис. 5.4 сопоставляются с результатами смешения тех же самых модифицированных этилбензолов с эфиром (МИБ) [44]. В противоположность тому, что наблюдается на рис. 5.4, результат смешения спирта или карбоновой кислоты с МИБ эндотермический, что указывает на то, что эфир не является достаточно сильным основанием для преодоления вклада эндотермической энергии от разрушения самоассоциатов карбоновой кислоты. Однако слегка более сильное основание, амид ДМП, оказывается более эффективным, и дает экзотермическую теплоту смешения.

Исследования теплот смешения, в основном, доказали, что сложнее предсказать взаиморастворимость полимер–полимер в тех системах, в которых имеется сильная самоассоциация групп карбоновой кислоты [67]. Карбоновые кислоты проявляют тенденцию к ассоциации в димерные формы, и степень самоассоциации может весьма сильно различаться в низкомолекулярных аналогах и полимерах [48]. Одной из возможных причин различной степени ассоциации может быть большая подвижность мономерных кислот, способствующая их повышенному доступу друг к другу для самоассоциации. Этот эффект исчезает, когда кислотная группа становится частью полимерной цепи. Различие в замещении также проявляется в степени гетероассоциации между низкомолекулярными фенольными соединениями и таковыми в составе соответствующих высокомолекулярных полимеров. Относительное количество карбонильных, связанных водородной связью, определенное с помощью ИК Фурье-спектроскопии в смесях ЭФ с МИБ (сложным эфиром) и эфироитаконатных (сложный эфир–эфир) моделях, намного выше, чем было найдено экспериментально [46] или предсказано [14] для соответствующих полимерных смесей. Величины константы равновесия гетероассоциации, рассчитанные из ИК-спектров смесей модельных соединений, представляющих смеси ПВФ с полиэтилметакрилатом (ПЭМА), были выше, чем таковые

в полимерной смеси. Величины  $B_{12}$ , найденные с помощью аналоговой калориметрии, были значительно выше (были более экзотермическими), чем величины  $B_{12}$  для смесей РВФ-ПЭО [63]. Это различие связывалось различными авторами с эффектами жесткости цепи [29] или с композиционной неоднородностью полимерных смесей [14].

Существует несколько подходов к термодинамике смесей с сильным взаимодействием. Модель ассоциации применялась к смесям полимеров, в которых один из полимеров проявлял самоассоциацию, а другой ассоциировал с первым. Теория Санчеса–Балажа вводит направленные специфические взаимодействия в модель сжимаемой решетки [13]. Теории группового вклада, такие как  $MGQ$ , и даже модель бинарного взаимодействия применялись для смесей, имеющих сильно взаимодействующие группировки. Кривые теплоты смешения для смесей ЭФ с ЭИБ (этилизобутират, модель для смеси сложный эфир–полимер) и ЭФ с  $n$ -алканами были подобраны с помощью теории  $MGQ$ , и параметры были получены для каждой подгруппы [7]. На основании этих результатов взаиморастворимость ПВФ с различными полимерами, содержащими эфирные группы в своих повторяющихся единицах, была предсказана и она хорошо совпадала с экспериментальными наблюдениями; однако предсказанные окна взаиморастворимости были слегка шире, чем это получалось из экспериментов. В дальнейшем модель  $MGQ$  применялась для предсказания взаиморастворимости ПВФ с полидиалкиллитаконатами, для которых экспериментальные данные по фазовому поведению отсутствуют.

Успех аналоговой калориметрии зависит от возможности пренебречь избыточной энтропией смешения, и от справедливости допущения, что функциональные группы, ответственные за взаимодействия, могут ассоциировать в одинаковой степени в аналогах и в полимерах. Все эти условия нарушаются в системах с сильной водородной связью. Однако, когда один член доминирует в образовании сильно экзотермического смешения, даже модель бинарного взаимодействия представляется полезной как эмпирический инструмент прогноза. Взаиморастворимость стирол-винилфенольных сополимеров с полиацеталем (ПАц) была предсказана с помощью модели бинарных взаимодействий, в которой рассматривались теплоты смешения ЭФ, ЭБЗ и диметоксиметана (аналога ПАц) [36, 37]. Модель предсказывает широкий диапазон взаиморастворимости при наличии, по крайней мере, 10 %об. винилфенола в сополимере. Параметр взаимодействия, полученный для аналогов ПВФ-ПАц, был в хорошем согласии с параметром взаимодействия, полученным методом депрессии точки плавления. Модель бинарного взаимодействия, с известным из аналоговой калориметрии параметром  $B$ , была использована для анализа смесей аналогов ПВФ с простыми и сложными полиэфирами и поликетонами [68]. Она позволила правильно предсказать количество фенольных единиц в стирол-винилфенольном сополимере, которые требовались для взаиморастворимости с каждым классом полимеров. Результаты были в разумном согласии с результатами, полученными с помощью модели ассоциации, хотя указанные теоретические подходы имеют существенно разные фундаменты.

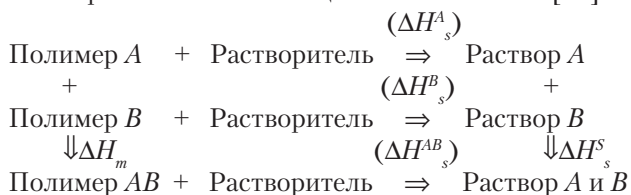
Модель ассоциации применялась к смесям ПВФ с сополимерами этилметакрилата и метилметакрилата (ЭМА-со-ММА) [29]. Параметры модели, описывающие гетероассоциацию, были определены из композиционной зависимости доли участвующих в водородной связи карбонильных групп по данным ИК Фурье-спектроскопии для малых молекул. Эти параметры были использованы для предсказания теплот смешения для смесей МПИ (метилпивалат)-ЭФ и ЭИБ-ЭФ, и они хорошо совпали с данными по теплоте смешения, полученными на аналоговых смесях [69]. Величина энтальпийной энергии взаимодействия для полимерных смесей была близка к таковой, полученной для аналоговых жидких смесей и полимерных смесей. Энтропийные вклады в свободную энергию смешения были предсказаны с помощью модели ассоциации как пренебрежимо малые как для аналоговых смесей, так и для полимерных смесей. Они были найдены неблагоприятными для смешения полимерных систем, в отличие от благоприятных вкладов, предсказанных для аналоговых смесей. Таким образом, свободная энергия смешения очень сильно отличается от энтальпии смешения для этих типов сильно взаимодействующих молекул.

Каждая из этих теорий или моделей имеет свои преимущества и недостатки. Успешное применение любой из них для анализа данных по теплоте смешения основано на понимании того, что абсолютно необходимо для соответствия целям прогноза и какими усложняющими аспектами можно пренебречь.

## V. Теплоты растворения

Дискуссия, касающаяся измерений теплоты смешения, была бы незавершенной, если бы мы не упомянули подхода, который применяют несколько исследовательских групп; он основан на измерениях энтальпии, исходя из теплоты растворения полимеров. Этот подход применялся с различной степенью успеха.

Энтальпия смешения двух полимеров теоретически может быть получена непрямым методом, а именно через измерения теплоты растворения смеси и каждого из ее компонентов в подходящем растворителе. Энтальпия смешения двух полимеров затем рассчитывается из цикла закона Гесса [39]:



В этом цикле  $\Delta H_s^i$  — теплота растворения групп  $i$ , а  $\Delta H_m$  — искомая теплота смешения, которая рассчитывается из соотношения

$$\Delta H_m = \Delta H_s^A + \Delta H_s^B + \Delta H_s^s - \Delta H_m^{AB}. \quad (5.7)$$

Величиной  $\Delta H_s^*$  можно пренебречь, если растворы достаточно разбавленные. Легко видеть, что эта процедура включает поиск общего растворителя для каждого из полимеров и для смеси. Кроме того, процедура требует, чтобы смесь компонентов *A* и *B* была правильно приготовлена. Тот факт, что морфология смеси может зависеть от способа приготовления в соответствии с ее фазовыми диаграммами — иметь ВКТР (верхнюю критическую температуру раствора), НКТР или фазовое разделение, стимулированное растворителем, — оказывает прямое влияние на теплоту смешения. Другая проблема метода — относительно низкая скорость растворения полимеров. Для преодоления этого препятствия лучше работать при низких концентрациях, чтобы уменьшить вязкостные эффекты. Однако главный недостаток методики связан с возможностью получения необходимой точности, поскольку теплота растворения обычно велика по сравнению с теплотой смешения, и процедура подразумевает вычитание больших чисел одного из другого для получения малого числа.

Упрощенный метод измерения теплоты растворения применялся для взаиморастворимых смесей диацетата целлюлозы с поливинилпирролидоном [70], в которых разность между теплотой растворения смеси и теплотой растворения механической смеси двух компонентов с одинаковым со смесью составом принималась за теплоту смешения. По предположению, этот метод должен снижать накопление ошибки, поскольку число необходимых опытов уменьшается. Полученные результаты были близки друг к другу, хотя и не вполне идентичны результатам, полученным при использовании полного цикла Гесса [71].

Кроме того, возникают экспериментальные трудности из-за того, что разбавление обычно осуществляется при температурах, при которых образцы находятся в состоянии ниже температуры стеклования  $T_g$ . Это состояние обуславливает не только некоторую энтальпийную неоднозначность, проистекающую из конкретной тепловой предыстории образца, но на практике большая доля измеренной парциальной мольной энтальпии представляет переход из стеклообразного состояния в состояние переохлажденной жидкости. Процесс растворения стеклообразного полимера в растворителе можно разделить на две стадии: переход от стеклообразного состояния в каучукообразное состояние, а затем растворение каучукоподобного полимера в растворителе. Поэтому в измеренную теплоту смешения необходимо вносить поправку на ее величину в жидком состоянии посредством использования удельных теплот в стеклообразном и каучукообразном состояниях; эта поправка может быть значительной. Поправочный член равен  $-\Delta C_p \Delta T$ , где  $\Delta T$  — разность между температурой  $T_g$  и температурой опыта по растворению, а  $\Delta C_p$  — разность теплоемкостей в стеклообразном и каучукообразном состояниях [72]. Поправка требует дополнительного измерения  $T_g$  и теплоемкости полимеров и смесей.

Относительные величины каждого из этих вкладов показаны на рис. 5.5 для смесей ПФО с ПС [39]. Поскольку температура измерения была ниже  $T_g$  обоих гомополимеров и их смесей, потребовалась поправка  $\Delta C_p \Delta T$  для приведения данных к жидкому состоянию. Сплошная линия — это искомая величина  $\Delta H_m$ , и она намного меньше, чем измеренные теплоты растворения.

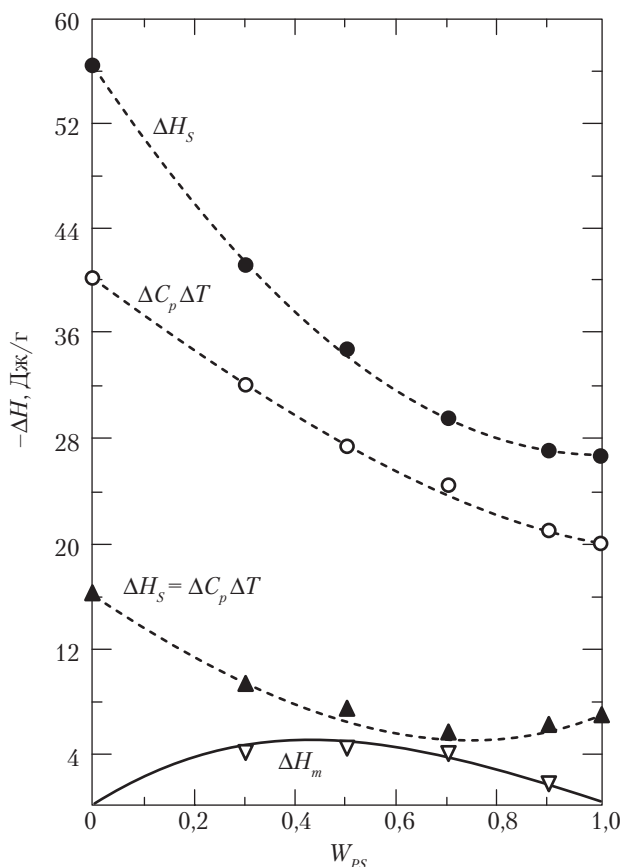


Рис. 5.5. Тепловые величины, использованные для определения  $\Delta H_m$  для смесей ПФО с ПС, растворенных в 1,2-дихлорбензоле при концентрации менее чем 1 %вес. и при температуре 34,8 °C [39]

Приближение закона Гесса было использовано для анализа нескольких полимерных пар: поливинилнитрата (ПВН) с поливинилацетатом (ПВАц), ПВН с ЭВА [73], и ПФО с ПС или галогенизированными производными ПС [39, 72]. Все пары продемонстрировали экзотермическое смешение в согласии с известной взаиморастворимостью этих смесей. Модифицированная теория уравнения состояния Флори была применена к системе ПБМЭ–ПС [74]. Были получены параметры уравнения состояния и рассчитана бинодальная кривая; найдено разумное согласие с экспериментальными результатами и бинодальной кривой смесей полимеров.

Результаты измерения теплоты смешения через растворение могут зависеть от молекулярных весов (МВ) использованных полимеров, их концевых групп и полидисперсности. Однако этот аспект может стать преимуществом, поскольку взаиморастворимость полимеров также зависит от этих параметров, и, таким об-

разом, опыты по смешению фактически отражают поведение полимерной смеси. С другой стороны, это может быть недостатком, и вести к заблуждениям и ошибочной интерпретации данных, если полимеры не были хорошо охарактеризованы, или если опыты не имели систематического характера, то есть изменялся молекулярный вес или/и концевые группы. В работе [75] были проведены измерения теплоты смешения смесей ПЭО с фракционированными ПВАц различного молекулярного веса путем измерения теплоты растворения в циклогексаноне при 70 °С. Отрицательные величины для энтальпии смешения, член энергии контактов, параметр взаимодействия и избыточный объем были получены только для смесей с фракцией ПВАц с наименьшей молекулярной массой. Эти результаты вновь показали, что взаиморастворимость в системе ПЭО–ПВАц сильно зависит от молекулярного веса.

Подход на основе растворения был реализован на многих системах, большинство из которых характеризовалось слабыми взаимодействиями. Остается применить этот подход к системам, в которых энергии взаимодействия между двумя полимерами намного сильнее, например, с компонентами, участвующими в образованной водородной связи.

## VI. Заключительные замечания

Знание энтальпии смешения существенно для предсказания взаиморастворимости системы полимер–полимер. Чтобы имела место взаиморастворимость, благоприятствующие взаимодействия должны быть сильнее, чем неблагоприятствующие, дисперсивные взаимодействия. Аналоговая калориметрия является прямым методом определения энергий взаимодействия, и по ее результатам можно предсказать, по крайней мере, в относительной шкале, какая полимерная пара, вероятно, будет взаиморастворимой.

Хорошее количественное и прогностическое согласие показано между результатами аналоговой калориметрии и взаиморастворимостью полимерных пар. Окна взаиморастворимости хорошо предсказываются для смесей из статистических сополимеров. Получено разумное согласие между величинами энергий взаимодействия, определенными методами калориметрии, депрессии точки плавления, МУРН и сорбции паров в тех случаях, когда взаимодействия в системе не слишком велики. Аналоговая калориметрия позволяет выявить силы, управляющие взаиморастворимостью конкретных полимеров.

Существует две ситуации, в которых однозначное предсказание взаиморастворимости полимеров на основании теплот смешения остается проблемным. Первая — когда энтальпия смешения очень мала. Тогда вклад других факторов, таких как свободный объем и энтропия, становится существенным для определения взаиморастворимости. Вторая — когда имеется сильная самоассоциация одного или обоих компонентов. Поэтому остается потребность в теоретическом продвижении, которое позволит на основе измеренных теплот смешения предсказывать количественно взаиморастворимость полимеров и фазовые диаграммы.

## VII. Литература

1. E.M. Woo, J.W. Barlow, and D.R. Paul, *Polymer*, 26, 763 (1985).
2. D.R. Paul and J.W. Barlow, *Polymer*, 25, 487 (1984).
3. G. ten Brinke, F.E. Karasz, and W.J. MacKnight, *Macromolecules*, 16, 1827 (1983).
4. R.P. Kambour, J.T. Bendler, and R.C. Bopp, *Macromolecules*, 16, 753 (1983).
5. C.H. Lai, D.R. Paul, and J.W. Barlow, *Macromolecules*, 21, 2492 (1988).
6. E. Espi and J.J. Iruin, *Macromolecules*, 24, 6458 (1991).
7. J.A. Pomposo, A. Etcheberria, and M. Cortazar, *Macromolecules*, 25, 6909 (1992).
8. P.J. Flory, R.A. Orwoll, and A. Vrij, *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 3507 (1964).
9. D.R. Paul, *Pure Appl. Chem.*, 67, 977 (1995).
10. D. Patterson and A. Robard, *Macromolecules*, 11, 690 (1978).
11. P.J. Flory, *Discuss. Faraday Soc.*, 49, 7 (1970).
12. I.C. Sanchez and R.H. Lacombe, *Macromolecules*, 11, 1145 (1978).
13. I.C. Sanchez and A.C. Balazs, *Macromolecules*, 22, 2325 (1989).
14. M.M. Coleman, J.F. Graf, and P.C. Painter, *Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends*, Technomic Publishing Co., Lancaster, PA, 1991.
15. J.-L.G. Pfennig, H. Keskula, J.W. Barlow, and D.R. Paul, *Macromolecules*, 18, 1937 (1985).
16. W. Siol, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, 44, 47 (1991).
17. C.H. Lai, D.R. Paul, and J.W. Barlow, *Macromolecules*, 22, 374 (1989).
18. H.S. Wu and S.I. Sandler, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 30, 881 and 889 (1991).
19. S. Ziaee and D.R. Paul, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 34, 2641 (1996).
20. S. Ziaee and D.R. Paul, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 35, 489 and 831 (1997).
21. J.H. Kim, J.W. Barlow, and D.R. Paul, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 27, 223 (1989).
22. T. Sato, M. Tohyama, M. Suzuki, T. Shiomi, and K. Imai, *Macromolecules*, 29, 8231 (1996).
23. C.A. Cruz, J.W. Barlow, and D.R. Paul, *Macromolecules*, 12, 726 (1979).
24. D.M. Teegarden and C.J.T. Landry, *J. Polym. Sci. B. Polym. Phys.*, 33, 1933 (1995).
25. C.G. Savini, D.R. Winterhalter, and H.C. Van Ness, *J. Chem. Engng Data*, 10, 171 (1965).
26. P.A. Rodgers, D.R. Paul, and J.W. Barlow, *Macromolecules*, 24, 4101 (1991).
27. A. Etcheberria, M. Iriarte, and J.J. Iruin, *Macromolecules*, 28, 589 (1995).
28. J.W. Barlow, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, 70/71, 235 (1993).
29. J.A. Pomposo, M. Cortazar, and E. Calahorra, *Macromolecules*, 27, 245 (1994).
30. J.M. Prausnitz, R.N. Lichtenthaler, and E.G. de Azevedo, *Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria*, 2nd Ed., Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ, 1986.
31. A. Martinez de Ilarduya, J.J. Iruin, and M.J. Fernandez-Berridi, *Macromolecules*, 28, 3707 (1995).
32. C. Zhikuan and S. Ruona, *Polymer*, 24, 1279 (1983).
33. D.J. Walsh, J.S. Higgins, and C. Zhikuan, *Polymer*, 23, 336 (1982).
34. J. Biros, J. Pouchly, and A. Zivny, *Makromol. Chem.*, 188, 379 (1987).
35. D. Rana, B.M. Mandal, and S.N. Bhattacharyya, *Macromolecules*, 29, 1579 (1996).



36. J.M. Machado and R.N. French, *Polymer*, 33, 760 (1992).
37. R.N. French, J.M. Machado, and D. Lin-Vien, *Polymer*, 33, 755 (1992).
38. C.G. Savini, D.R. Winterhalter, and H.C. Van Ness, *J. Chem. Engng Data*, 10, 168 (1965).
39. F.E. Karasz and W.J. MacKnight, *Pure Appl. Chem.*, 52, 409 (1980).
40. C.A. Cruz-Ramos and D.R. Paul, *Macromolecules*, 22, 1289 (1989).
41. D. Rana, B.M. Mandal, and S.N. Bhattacharyya, *Polymer*, 37, 2439 (1996).
42. J.E. Harris, D.R. Paul, and J.W. Barlow, *Polym. Eng. Sci.*, 23, 676 (1983).
43. C.J.T. Landry and D.M. Teegarden, *J. Polym. Sci. B. Polym. Phys.*, 32, 1285 (1994).
44. C.J.T. Landry and D.M. Teegarden, *Macromolecules*, 24, 4310 (1991).
45. C.J.T. Landry, W.T. Ferrar, D.M. Teegarden, and B.K. Coltrain, *Macromolecules*, 26, 35 (1993).
46. C.J.T. Landry, B.K. Coltrain, D.M. Teegarden, and W.T. Ferrar, *Macromolecules*, 26, 5543 (1993).
47. J.H. Kim, J.W. Barlow, and D.R. Paul, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 27, 2211 (1989).
48. G.R. Brannock, J.W. Barlow, and D.R. Paul, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 28, 871 (1990).
49. W.H. Jo, C.A. Cruz, and D.R. Paul, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 27, 1057 (1989).
50. H. Kehiaian, K. Sosnkowska-Kehiaian, and R. Hryniewicz, *J. Chim. Phys.*, 68, 922 (1971).
51. K.E. Min, J.S. Chiou, J.W. Barlow, and D.R. Paul, *Polymer*, 28, 1721 (1987).
52. V. Te Lam, P. Picker, D. Patterson, and P. Tancrede, *J. Chem. Soc., Faraday II*, 70, 1465 (1974).
53. H. Renon and J.M. Prausnitz, *Chem. Eng. Sci.*, 22, 299 (1967).
54. M.D. Croucher and D. Patterson, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 70, 1479 (1974).
55. P. Tancrede, D. Patterson, and V.-T. Lam, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, 71, 985, (1975).
56. O. Kiyohara, G.C. Benson, and J.-P.E. Grolier, *J. Chem. Thermodyn.*, 9, 315 (1977).
57. J.J. Christensen, R.W. Hanks, and R.M. Izatt, *Handbook of Heats of Mixing*, John Wiley and Sons, New York, 1976.
58. D.R. Paul, J.W. Barlow, R.E. Bernstein, and D.C. Wahrmund, *Polym. Eng. Sci.*, 18, 1225 (1978).
59. R.L. Scott, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 4090 (1948).
60. M.D. Croucher and D. Patterson, *J. Solution Chem.*, V9, N10, 771 (1980).
61. N.E. Weeks, F.E. Karasz, and W.J. MacKnight, *J. Appl. Phys.*, 48, 4068 (1977).
62. R.M. Conforti, T.A. Barbari, and M.E. Pozo de Fernandes, *Macromolecules*, 29, 6629 (1996).
63. P. Pedrosa, J.A. Pomposo, E. Calahorra, and M. Cortazar, *Macromolecules*, 27, 102 (1994).
64. D.J. Walsh and G.L. Cheng, *Polymer*, 25, 499 (1984).
65. C.K. Sham and D.J. Walsh, *Polymer*, 28, 804 (1987).
66. E.M. Pearce, T.K. Kwei, and B.Y. Min, *J. Macromol. Sci., Chem.*, A21, 1181 (1984).
67. R.H. Bott, J.A. Kuphal, L.M. Robeson, and D. Sagl, *J. Appl. Polym. Sci.*, 58, 1593 (1995).
68. R.N. French, J.M. Walsh, and J.M. Machado, *Polym. Eng. and Sci.*, 34, 42 (1994).
69. J.A. Pomposo, E. Calahorra, I. Eguiazabal, and M. Cortazar, *Macromolecules*, 26, 2104 (1993).
70. A. Brunacci, J. Yin, E. Pedemonte, and A. Turturro, *Thermochimica Acta*, 227, 117 (1993).

71. Y. Jinghua, C. Xue, G.C. Alfonso, A. Turturro, and E. Pedemonte, *Polymer*, 38, 2127 (1997).
72. P.N. Aukett and C.S. Brown, *J. Thermal Analysis*, 33, 1079 (1988).
73. S. Akiyama and K. Miasa, *Polym.J.*, 11, 157 (1979).
74. T. Shiomi, F. Hamada, T. Nasako, K. Yoneda, K. Imai, and A. Nakajima, *Macromolecules*, 23, 229 (1990).
75. Y. Jinghua, G.C. Alfonso, A. Turturro, and E. Pedemonte, *Polymer*, 34, 1465 (1993).

## 6. Смеси кристаллических полимеров

Джеймс П. Рант

### I. Введение

Кристаллические полимеры широко распространены; они образуют широкий спектр материалов, начиная от всем знакомых бытовых полиолефинов и до высокотехнологичных, инженерных полимеров, таких как полиамид и полиэфиркетон. Фактически добрых две трети всех полезных полимеров составляют кристаллические или частично кристаллические полимеры. Соответственно, смеси, содержащие кристаллические полимеры, также распространены, и возрастающее количество промышленных материалов является смесями из двух или более полимеров, в которых, по крайней мере, один из компонентов — кристаллический полимер. Кристаллическая микроструктура и кинетика кристаллизации в полимерных смесях не вполне хорошо изучены, если сравнивать с чистыми частично кристаллическими материалами. Академическое сообщество сосредоточилось, в основном, на взаиморастворимых смесях, и наше понимание кристаллизации и микроструктуры быстрее развивалось для этих модельных систем, чем для более распространенных многофазных смесей.

Цель этой главы состоит в том, чтобы представить важные, с точки зрения автора, базовые сведения исследователям, которые собираются приступить к изучению кристаллических многокомпонентных смесей. Естественно, что многие темы, рассматриваемые в следующих разделах, это темы, над которыми автор и его исследовательская группа работали в течение последних 10–15 лет. Наше внимание будет сосредоточено, прежде всего, на бинарных взаиморастворимых системах, но основные результаты во многом совпадают с таковыми для многофазных систем. Обзор важных проблем в области кристаллических многофазных смесей можно найти в разделе III.

## II. Взаиморастворимые смеси

### А. Микроструктура

Как схематически показано на рис. 6.1, частично кристаллические полимеры в состоянии покоя кристаллизуются из расплава в виде тонких ламелей из складчатых цепей толщиной 5–20 нм. Ламели сгруппированы в фибриллы, расходящиеся радиально из центрального ядра; оси ламеллярных цепей приблизительно перпендикулярны продольной оси фибриллы. Фибриллы, состоящие из чередующихся ламелей и аморфных областей, часто организуются в трехмерную сферолитную суперструктуру. Возможные типы микроструктуры взаиморастворимых в расплаве смесей, один из компонентов которых кристаллизуется частично при охлаждении расплава, показаны на рис. 6.2 [1]. Второй, разбавляющий, полимер может оставаться между кристаллическими ламелями, между фибриллами, между сферолитами или в виде каких-либо комбинаций этих образований. В последнем случае можно ожидать, что множественная локализация второго полимера приведет к появлению аморфных областей с различными (смешанными) составами и, следовательно, с различными температурами стеклования ( $T_g$ ). Поэтому не является необычным, когда смесь на основе частично кристаллического полимера, даже будучи взаиморастворимой выше точки плавления, имеет несколько  $T_g$ .

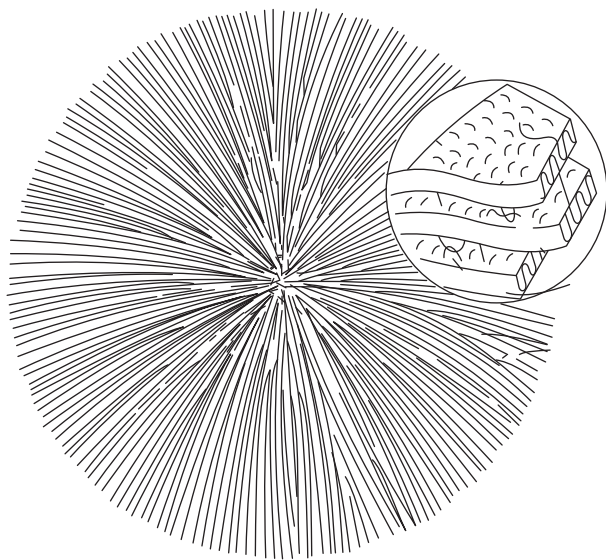


Рис. 6.1. Схематическое изображение микроструктуры частично кристаллических полимеров. Чтобы получить представление о масштабе, примите во внимание, что радиус сферолита составляет от одного до нескольких сотен мкм [11]



а) Межламеллярное

б) Межфибрилярное

в) Межсферолитное

Рис. 6.2. Схематическое изображение возможных твердотельных микроструктур взаиморастворимых в расплаве полимерных смесей из частично кристаллического и аморфного полимера: *a* — межламеллярное расположение второго полимера; *b* — межфибрилярное; *c* — межсферолитное. Обратите внимание, увеличение на рисунках возрастает справа налево: — частично кристаллический полимер; ..... аморфный полимер [1]

Ламеллярная морфология множества растворимых в расплаве кристаллических смесей изучалась, преимущественно методом малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР). В некоторых случаях разбавляющий полимер обнаруживался исключительно в межламеллярных областях [2–5], а в других случаях он вытеснялся, по крайней мере, частично в межфибрилярные и/или межсферолитные области [1, 6–10]. Какие факторы определяют расположение второго полимера в микроструктуре этих смесей? Размер клубков макромолекул растворяющего полимера часто сравним с зазором между кристаллическими ламелями или превосходит его, в особенности при высоких концентрациях кристаллического полимера [4]. При этом ограничения из-за присутствия растворяющего полимера ведут к появлению энтропийной движущей силы, выталкивающей его из межламеллярных областей. С другой стороны, было предположено, что благоприятные межмолекулярные взаимодействия, усиленные смешением второго полимера с аморфной частью кристаллического полимера, должны способствовать межламеллярному проникновению.

В упомянутых выше публикациях, где большинство образцов представляло собой смеси, в которых полимеры относительно слабо взаимодействуют друг с другом, как правило, обнаруживалось, что разбавляющий полимер остается — или, правильнее сказать — захватывается в межламеллярных областях, когда его  $T_g$  относительно высока по сравнению с температурой кристаллизации ( $T_c$ ), тогда как, по крайней мере, некоторая часть второго полимера располагается вне межламеллярной области, где его  $T_g$  ниже  $T_c$ . Примером служит система поливинилиденфторид–полиметилметакрилат (ПММА), в которой полностью межламеллярная [3, 12] и внеламеллярная [13] среда ПММА наблюдалась при различных условиях кристаллизации. Таким образом, подвижность разбавляющего полимера, которая определяется величиной его  $T_g$  и окружением смешанной фазы

на фронте роста кристалла и вне фронта, является важным фактором сегрегации разбавителя.

Недавно с помощью экспериментов, проведенных методами МУРР и оптической микроскопии, было исследовано влияние подвижности разбавителя, скорости роста сферолитов и интенсивности межмолекулярных взаимодействий на микроструктуру серии взаиморастворимых в растворе смесей полиэтиленоксида (ПЭО) [14, 15]. Было найдено, что в соответствии с ранее проведенными наблюдениями, сегрегация слабо взаимодействующих полимерных разбавителей определяется их подвижностью. ПММА с относительно высокой  $T_g$  захватывался между ламелями ПЭО, в то время как поливинилацетат (ПВАц), имеющий более низкую  $T_g$ , частично оставался в межфибриллярных областях. Напротив, смеси ПЭО с двумя сильно взаимодействующими сополимерами проявляли примерно одинаковую степень сегрегации независимо от подвижности разбавителя. Статистический сополимер этилен-метакриловая кислота (ЭМАА) с относительно низкой  $T_g$  и сополимер стирол-гидроксистирол (СГС) с высокой  $T_g$  вытеснялись в межфибриллярные области при содержании разбавителя 20%, и становились частично межсферолитными при более высоких концентрациях. Таким образом, сильно взаимодействующий СГС проявлял значительную диффузию из фронта роста кристаллов, тогда как его слабовзаимодействующий партнер ПММА захватывался межламеллярными областями. Хотя оба разбавителя с низкими  $T_g$  (например, ПВАц и сополимер ЭМАА) частично вытеснялись из межламеллярных областей, сильно взаимодействующий ЭМАА сегрегировал на большую среднюю длину.

Оказалось, что средняя толщина ламелей заметно растет при увеличении содержания разбавителя в обеих сильно взаимодействующих смесях ПЭО в результате снижения равновесных точек плавления. В соответствии с пониженной степенью переохлаждения наблюдалось очень существенное замедление скорости роста сферолитов в сильно взаимодействующих смесях [16]. Из этих наблюдений был сделан вывод о том, что медленный рост сферолитов предоставляет сильно взаимодействующим разбавителям больше времени для диффузии на значительные расстояния от фронта роста кристаллов; такое заключение находится в согласии с прогнозом Кейта и Паддена [17, 18]. Сегрегационное поведение ЭМАА и СГС предполагает, кроме того, что кристаллическая микроструктура, по возможности, стремится выталкивать разбавитель.

Важная ранняя работа Кейта и Паддена требует дополнительных комментариев. Эти авторы разработали модель сферолитной кристаллизации, которая включает установление стационарного состояния, при котором растущие кончики кристаллических фибрилл рассматриваются как выходящие из покоящегося расплава кристаллизующиеся цепи, тогда как примеси отбрасываются в области между фибриллами, что сдерживает боковой рост фибрилл [17]. Авторы предположили, что «огрубление» сферолитной текстуры может быть связано с параметром  $\delta$ , определяемым как отношение коэффициента диффузии примеси в расплаве к скорости роста сферолитов. В последующей публикации [18] они исследовали морфологию и осуществили опыты по измерению скорости роста на нескольких модельных смесях (например, изотактическом и атактическом полистироле

и полипропилене) и получили результаты, в целом подтверждающие связь между «огрублением» сферолитов и  $\delta$ . Полученные в последующие годы морфологические данные показали, что  $\delta$  не связан ни с толщиной фибрилл, ни с размером межфибриллярных областей, что находится в противоречии с выводами ранней модели Кейта и Паддена [19]. Однако общепринято, что примеси выталкиваются, в основном, из фронта роста кристаллов при росте сферолитов [20], и, хотя значимость  $\delta$  как фундаментального микроструктурного параметра вызывает сомнения, опыты Кейта и Паддена ясно показали, что подвижность разбавителя и скорость роста кристаллов сильно влияют на протяженность сегрегации разбавителя в полимерных смесях.

Наконец, пришла очередь прокомментировать другой важный аспект ламеллярной микроструктуры. Почти 40 лет назад Флори предсказал существование переходных областей в чистых кристаллических полимерах, расположенных между кристаллическими ламелями и изотропным аморфным материалом [21]. В последующие годы результаты, полученные различными методами, продемонстрировали существование таких «межфазных» областей, размер которых был оценен величиной 1–3 нм [22, 23]. Полагая, что толщина кристаллических ламелей и аморфных областей обычно составляет 5–20 нм, граничные зоны могут составлять значительную часть микроструктуры и оказывать заметное влияние на свойства твердого полимера. Существование промежуточной фазы между кристаллическими и аморфными областями также было предсказано для взаиморастворимых в расплаве смесей, в которых один из компонентов кристаллизуется, а промежуточные фазы, предположительно, содержат только кристаллический компонент в смесях, которые не проявляют сильных межмолекулярных взаимодействий [24].

Интересное релаксационное поведение наблюдалось для взаиморастворимых смесей с участием частично кристаллических полимеров [25–27]. Например, на рис. 6.3 показан коэффициент диэлектрических потерь в зависимости от температуры для  $\text{ПВФ}_2$  и отдельных смесей  $\text{ПВФ}_2$ -ПММА [28]. Релаксация  $\text{ПВФ}_2$  около 0 °С на этой частоте была связана с сегментальным ( $T_g$ -подобным) движением в аморфной фазе; эта релаксация будет обозначаться как  $\beta$ -релаксация. Переход в смешанную фазу наблюдается при сравнительно высокой температуре (на рис. 6.3 не показан). Однако следует заметить, что релаксация уверенно проявляется в смесях, которые являются кристаллическими при такой же температуре, как при  $\beta$ -процессе в  $\text{ПВФ}_2$ . Интенсивность релаксации снижается с уменьшением концентрации  $\text{ПВФ}_2$ , и релаксация, фактически, исчезает, когда смеси перестают быть кристаллическими.

Исходя из представленного выше в этом разделе, казалось бы разумным предположить, что два перехода в смесях возникают в аморфных областях с различным составом. Однако для смесей, закристаллизованных в условиях, близких к тем, что показаны на рис. 6.3, данные МУРР свидетельствуют, что цепи ПММА содержатся в межламеллярных областях. Соответственно, было предположено, что ответственными за релаксацию в смесях, представленных на рис. 6.3, являются промежуточные фазы между аморфными и кристаллическими областями. Альтернативная ги-

потеза исходит из рассмотрения более общего явления (то есть не ограниченного кристаллическими системами). Взаиморастворимым смесям присущи локальные флуктуации состава: имеется диапазон составов локальных микрообластей, которые флуктуируют около среднего состава смеси [29]. Недавно предложенная теоретическая модель предсказывает, что взаиморастворимые смеси, проявляющие слабые межмолекулярные взаимодействия, и в которых компоненты-полимеры имеют относительно большое различие в  $T_g$ , обнаруживают две «динамические микросреды»: одна с подвижностью, близкой к средней подвижности смеси, и другая с подвижностью, близкой к подвижности компонента с более низкой  $T_g$  [30]. Множественные релаксации, связанные с сегментальной подвижностью, наблюдались для большого числа взаиморастворимых аморфных смесей [31, 32]; это явление предлагалось рассматривать в качестве основы для альтернативного объяснения поведения, показанного на рис. 6.3.

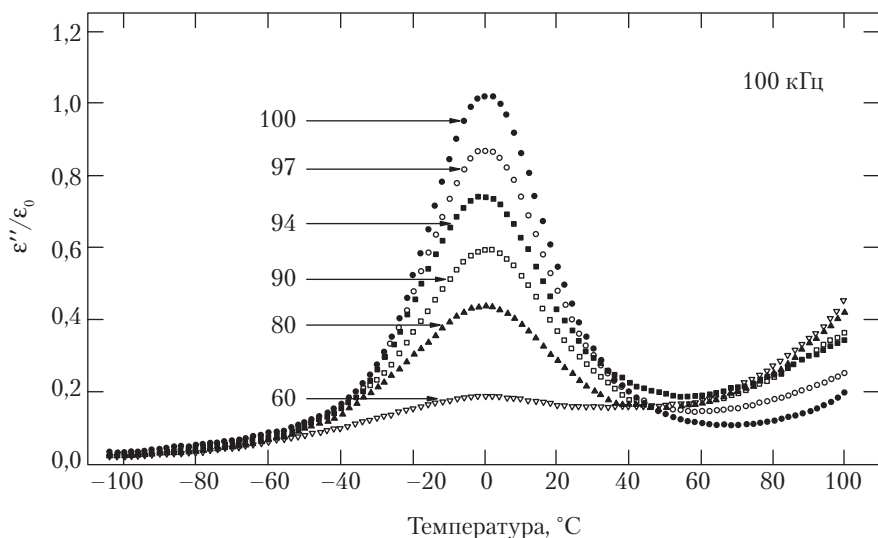


Рис. 6.3. Коэффициент диэлектрических потерь в зависимости от температуры при 100 кГц для смесей ПВФ<sub>2</sub>-ПММА. Числа на поле рисунка — весовой процент ПВФ<sub>2</sub> в смеси [28]

## Б. Кристаллизация

**1. Основные положения.** Как и в чистых частично кристаллических полимерах, кристаллизация во взаиморастворимых смесях ограничена температурами между температурой стеклования смеси и равновесной точкой плавления ( $T_m^0$ ). Полные скорости кристаллизации являются отражением скорости нуклеации



и скорости развития кристаллической структуры. Температурное окно, доступное для кристаллизации во взаиморастворимой смеси, может расширяться или сжиматься в зависимости от  $T_g$  и концентрации второго полимера, которая влияет на  $T_g$  взаиморастворимой смеси. Как будет показано в следующем разделе,  $T_m^0$  также зависит от состава смеси, и несколько снижается при увеличении концентрации полимерного «растворителя».  $T_g$  и  $T_m^0$  смеси также влияют на кинетику кристаллизации, воздействуя на подвижность смеси и вторичную нуклеацию, что мы кратко обсудим. Как и можно было ожидать, скорости кристаллизации, в общем, уменьшаются с уменьшением объемной доли кристаллизующегося компонента [33, 34]. Степень кристалличности, которая существенна для функциональных свойств материала, определяется взаимосвязью между кинетикой кристаллизации и условиями переработки и приготовления.

**2. Кинетика кристаллизации.** Мы сосредоточим свое внимание на радиальной скорости роста сферолитов, которая, в первом приближении, связана со скоростью общей объемной кристаллизации через уравнение Аврами [35]. Рост сферолитов хорошо отслеживается с помощью оптической микроскопии или малоуглового рассеяния света, а скорость роста ( $G$ ) определяется из наклона графика зависимости радиуса сферолитов ( $R$ ) от времени кристаллизации ( $t$ ). Соотношение радиус–время часто оказывается линейным ( $R \propto t^1$ ) и, следовательно,  $G$  остается, как правило, постоянной при росте кристаллитов. Посыл состоит в том, что состав на фронте роста кристаллов является постоянным в течение процесса кристаллизации. Это совпадает с точкой зрения, полагающей, что скорость кристаллизации опережает скорость диффузии второго полимера от фронта роста, и разбавляющий полимер захватывается кристаллической суперструктурой [17, 18].

При определенных условиях, особенно когда разбавитель имеет низкий молекулярный вес, кристаллизация происходит при высоких температурах (малая степень переохлаждения,  $\Delta T$ ), если концентрация разбавителя относительно высокая или имеется какое-либо сочетание этих условий, то разбавляющий полимер имеет достаточно времени для диффузии из фронта роста, что ведет к увеличению его концентрации в незакристаллизованной, «материнской» фазе. Примеры нелинейного роста можно видеть на рис. 6.4, *a* для нескольких смесей полиэтиленоксида, о которых говорилось в разделе ПА этой главы, и которые кристаллизовались при относительно низкой  $\Delta T$  [16]. При относительно коротких временах кристаллизации  $R \propto t^1$  и  $G$  постоянна, но скорость роста замедляется при больших временах кристаллизации до  $R \propto t^{1/2}$ , то есть  $G \propto t^{1/2}$  (рис. 6.4, *b*). Подобное поведение ранее наблюдалось для смесей полимер/олигомер [36, 37], что согласуется с изменением контролируемого диффузией роста при больших временах.

Чтобы проиллюстрировать влияние высокомолекулярного разбавителя на скорости роста в диапазоне изменений  $T_c$ , на рис. 6.5 показано поведение поливинилиденфторида и нескольких смесей ПВФ<sub>2</sub>–ПММА [38]. Как и ожидалось,  $G$  уменьшается с увеличением содержания ПММА. Например, при  $T_c$  около 130 °С скорость роста для смеси 50/50 более чем на два порядка величины ниже, чем для чистого ПВФ<sub>2</sub>.

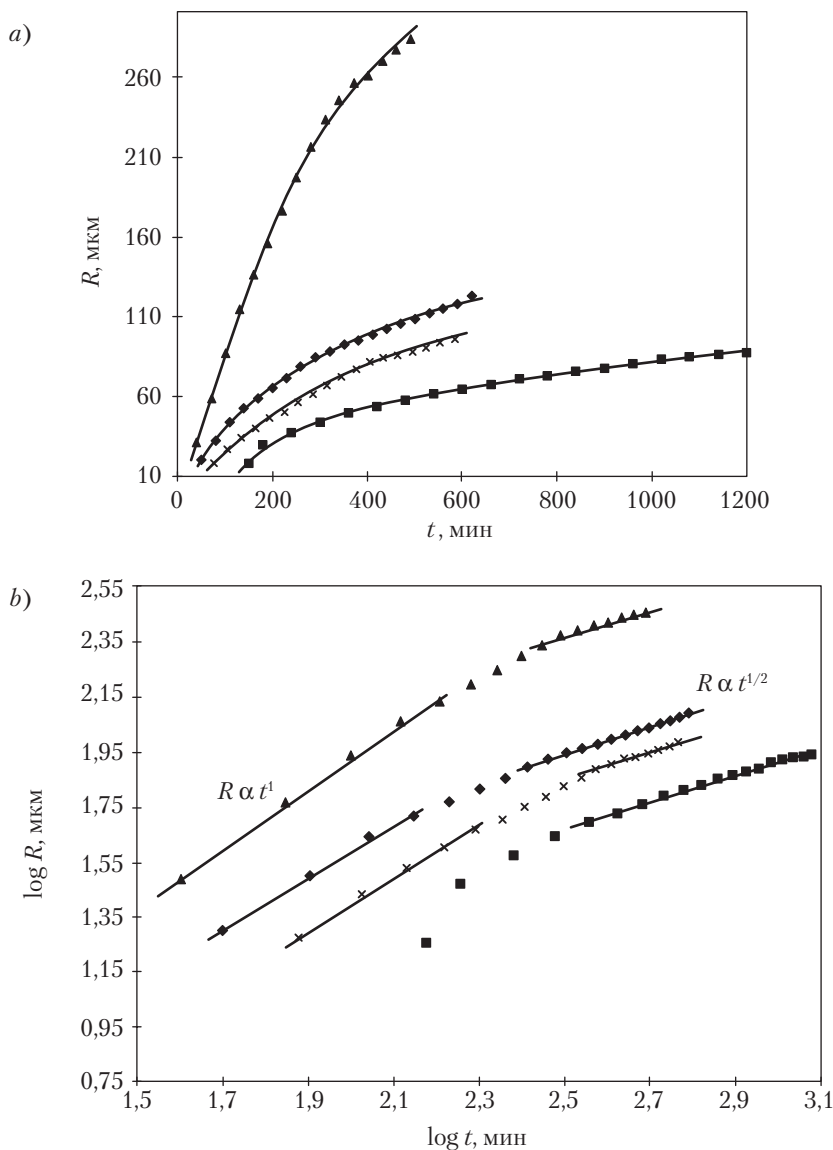


Рис. 6.4, а. Временная зависимость радиуса сферолита ( $R$ ) для четырех сильно взаимодействующих смесей ПЭО: ( $\blacktriangle$ ) 80/20 ПЭО/ЭМАА,  $T_c = 52,5^\circ\text{C}$ ; ( $\blacklozenge$ ) 80/20 СГС,  $T_c = 55,5^\circ\text{C}$ ; ( $\times$ ) 70/30 ЭМАА,  $T_c = 48^\circ\text{C}$ ; ( $\blacksquare$ ) 70/30 СГС,  $T_c = 46,5^\circ\text{C}$  [16]. ЭМАА — статистический сополимер этилена и метакриловой кислоты (содержащей 55 %вес. кислотных единиц),  $T_g = 36^\circ\text{C}$ ; СГС — статистический сополимер, содержащий по 50 %вес. стирола и  $n$ -гидроксистириола,  $T_g = 150^\circ\text{C}$ . б) Зависимость  $\log R$  от логарифма времени кристаллизации для тех же смесей, что показаны на рис. а [16]

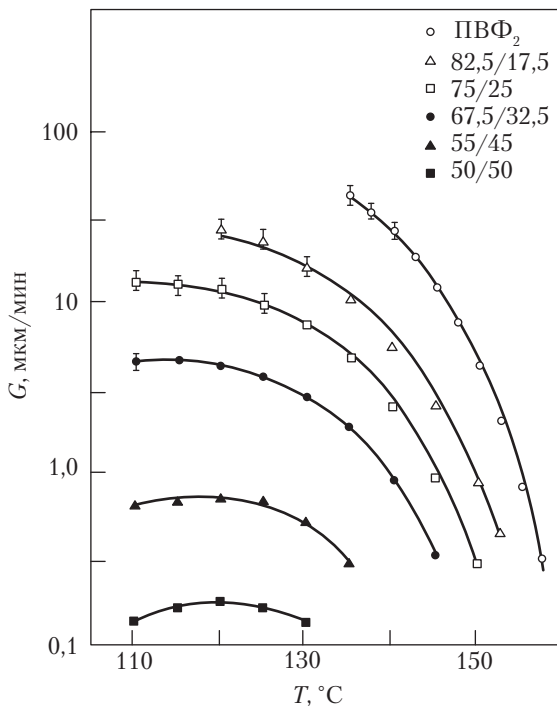


Рис. 6.5. Рост радиуса сферолитов для ПВФ<sub>2</sub> и некоторых смесей ПВФ<sub>2</sub>–ПММА [38]

Для чистых частично кристаллических полимеров скорость роста обычно записывается как

$$G = G_0(\Delta T) \exp(-U^*/R(T_s - T_\infty)) \exp(-K_g/T_c f(\Delta T)), \quad (6.1)$$

где  $\Delta T = T_m^0 - T_c$ ;  $T_m^0$  — равновесная точка плавления;  $U^*$  — энергия активации переноса;  $R$  — газовая постоянная;  $T_\infty$  — температура, ниже которой вязкое течение полностью прекращается;  $K_g$  — константа нуклеации;  $f$  — поправочный множитель, который учитывает изменение теплоты плавления идеального кристалла  $(\Delta H_f^0)$  с температурой, а именно  $f = 2 T_c / (T_c + T_m^0)$  [11, 39]. «Универсальные» величины  $U^* = 6,27$  кДж/моль и  $T_\infty = T_g - 30$  К часто используются при анализе, в особенности при экспериментальном определении скоростей роста при низких  $\Delta T$  (то есть в диапазоне, в котором  $G$  относительно нечувствительна к величинам  $U^*$  и  $T_\infty$ ). Константа нуклеации приобретает вид

$$K_g = x b_0 \sigma \sigma_e T_m^0 / (\Delta H_f^0) k, \quad (6.2)$$

где  $b_0$  — толщина мономолекулярного слоя;  $\sigma$  и  $\sigma_e$  — латеральная и поверхностная свободная энергия соответственно;  $k$  — постоянная Больцмана;  $x = 4$  для кристалли-

зации в режимах I и III и  $x = 2$  для режима кристаллизации II. Режим I определяется как диапазон  $T_c$ , в котором скорость завершения процесса в подложке ( $g$ ) намного больше, чем скорость поверхностной нуклеации ( $i$ ); режим II — это диапазон  $T_c$ , в котором  $i \sim g$ ; режим III — это диапазон  $T_c$ , в котором  $i \gg g$  [11, 39]. Определение режима, соответствующего конкретному набору данных о скорости роста, может быть непростым. Самые простые случаи — это те, в которых наблюдается резкое изменение наклона «графика Лорицен–Хоффмана ( $LH$ )» (то есть зависимости  $[\ln G + U^*/R(T_c - T_\infty) - \ln \Delta T]$  от  $1/T_c f(\Delta T)$ ), что указывает на переход от одного режима к другому. Направление изменения наклона определяет переходы между режимами  $I \rightarrow II$  и  $II \rightarrow III$ . В отсутствие изменений режима можно, в принципе, воспользоваться  $Z$ -тестом Лорицена [40], но этот тест выявляет различие только между ростом в режимах I и II.

$K_g$  для данного кристаллического полимера может быть найдена из наклона соответствующего графика  $LH$ . Если режим кристаллизации, равновесная точка плавления и теплота плавления известны, то можно определить произведение свободных энергий  $\sigma\sigma_e$ . Свободную энергию  $\sigma$  часто оценивают из соотношения Томаса–Стэвли [11], допускающего выделение  $\sigma_e$ . Средняя работа по складыванию цепи ( $q$ ) может быть затем оценена из уравнения

$$\sigma_e = q/2a_0b_0, \quad (6.3)$$

где  $a_0$  — ширина молекулы.

Работа по складыванию цепи оказалась тесно связанной с молекулярной структурой, и наибольший вклад в ее относительную величину, по-видимому, дает жесткость цепи [11].

Кинетика кристаллизации во взаиморастворимых смесях часто анализируется с помощью модифицированного выражения Лорицен–Хоффмана [33]:

$$G = \phi_2 G_0(\Delta T) \exp(-U^*/R(T_s - T_\infty)) \exp(-K_g/T_c f(\Delta T) + 0,2T_m^0 \ln \phi_2/\Delta T). \quad (6.4)$$

В уравнении (6.4)  $\phi_2$  — объемная доля кристаллического полимера;  $T_m^0$  — равновесная точка плавления кристаллического полимера в смеси, а  $\Delta T = T_m^0 - T_c$ . Последний член в правой части уравнении (6.4) возникает вследствие энтропийного вклада в свободную энергию, необходимого для образования ядер критического размера [33]. Коэффициент  $\phi_2$  входит в одинаковом виде для режимов I и III, поскольку скорость поверхностной нуклеации пропорциональна числу кристаллизующихся молекул на фронте роста, а в режимах I и III  $G \propto i$ . В режиме II скорость роста  $G \propto i^{1/2}$ , поэтому соответствующий коэффициент входит в уравнении (6.4) как  $\phi_2^{1/2}$  [41].

Использование уравнения (6.4) для подгонки данных роста с помощью обычного транспортного члена иногда ведет к кажущемуся изменению  $K_g$  (и, следовательно,  $\sigma_e$ ) при смешении со взаиморастворимым полимером. Поскольку  $\sigma_e$ , как говорилось выше, подавляется  $q$ , а другие параметры в уравнении (6.4) вряд ли существенно изменяются при смешении, не стоит ожидать значительного изменения  $K_g$  для смесей (если не изменяется режим).

Альтернативный подход был предложен Ино с сотр. [41, 42]. Для кристаллизации в режимах I или III:

$$G \propto \phi_2 \Delta T \beta_g \exp(-K_g/T_c f(\Delta T)), \quad (6.5)$$

где  $\beta_g$  — член подвижности, связанный с общим коэффициентом самодиффузии в среде смеси.

Воспользовавшись для смеси величиной  $K_g$ , найденной из эксперимента на чистом кристаллическом полимере, можно с помощью уравнения (6.5) оценить подвижность цепи по измеренным скоростям роста в смеси. Заинтересованный читатель может обратиться к работам [41] и [42] за дополнительной информацией, а также к работе [43], где кинетика кристаллизации смесей, взаиморастворимых в расплаве, описывается выражением, включающим коэффициент кооперативной диффузии наряду с другими факторами.

## В. Плавление и депрессия точки плавления

**1. Основные положения.** Как отмечалось в главах 3–5, одним из фундаментальных вопросов в области смесей взаиморастворимых полимеров является вопрос об определении интенсивности межмолекулярных взаимодействий между полимерными компонентами. Для взаиморастворимых смесей, содержащих частично кристаллические полимеры, широко и, возможно, повседневно, применяется анализ депрессии точки плавления для оценки параметров взаимодействия Флори ( $\chi$ ). Хотя подход выглядит простым, имеется несколько проблем, которыми часто пренебрегают [44], что приводит к большому числу сообщаемых параметров взаимодействия сомнительной ценности.

Метод включает сравнение равновесной точки плавления чистого частично кристаллического полимера с таковой для того же полимера в смесях различных составов. Для бинарной смеси двух относительно высокомолекулярных полимеров (смеси, в которой энтропией смешения можно пренебречь), один из которых кристаллический, а другой — некристаллический, Ниши и Ванг [45] показали, используя термодинамику Скотта [46], что

$$1/T_m^{0*} - 1/T_m^0 = (-R\bar{V}_c/\Delta H_f^0 \bar{V}_a)(\chi\phi_a^2), \quad (6.6)$$

где  $\Delta H_f^0$  — скрытая теплота плавления чистого частично кристаллизующегося полимера;  $\bar{V}$  — мольный объем;  $T_m^0$  и  $T_m^{0*}$  — соответственно, равновесные точки плавления чистого кристаллического компонента и его же в составе смеси, содержащей объемную долю аморфного компонента  $\phi_a$ . Индексы  $a$  и  $c$  обозначают аморфный и кристаллический компоненты. Обычно строят график зависимости  $(T_m^{0*})^{-1} - (T_m^0)^{-1}$  от  $\phi_a$  для смесей с различной объемной долей компонентов, и из наклона определяется  $\chi$ .

В ряде ранних исследований кристаллических взаиморастворимых смесей экспериментальные точки плавления определялись с помощью дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) или оптической микроскопии вместо того, что-

бы вставлять в уравнение (6.6) равновесные величины, и это давало ошибочные значения  $\chi$ . Экспериментальная  $T_m$  во взаиморастворимой смеси испытывает влияние не только термодинамической депрессии, возникающей из-за уменьшения химического потенциала в присутствии полимерного «растворителя», но также вследствие увеличения толщины ламелей (по сравнению с их толщиной в чистом полимере, закристаллизованном при такой же  $T_c$ ) из-за уменьшения степени переохлаждения, при котором происходит кристаллизация. Было обнаружено, что, фактически, толщина ламелей конкретного кристаллического полимера (полиэтиленоксида) в смеси с сильно взаимодействующим аморфным полимером увеличивается не менее чем в два раза по сравнению с величиной в чистом полимере при такой же  $T_c$  даже при концентрации разбавителя всего 20% [14].

Рассмотрим выражение Гиббса–Томсона для точки плавления кристаллического полимера со средней толщиной ламелей  $l_c$  [11]:

$$T_m = T_m^0 [1 - 2(\sigma_e / l_c \Delta H_f^0)]. \quad (6.7)$$

Подобное выражение можно написать для взаиморастворимой смеси этого кристаллического полимера, закристаллизованного при такой же  $T_c$ . Вычитая, имеем:

$$\Delta T_m = \Delta T_m^0 + (2\sigma_e / \Delta H_f^0) [T_m^0 / l_c' - T_m^0 / l_c], \quad (6.8)$$

где  $\Delta T = T_m - T_m'$  и  $\Delta T_m^0 = T_m^0 - T_m'^0$ . Здесь  $T_m'$  — экспериментальная точка плавления;  $l_c'$  — толщина ламелей кристаллического полимера в смеси.

Поскольку  $\sigma_e$  обычно считается незначительной по сравнению с работой по складыванию цепей [11], не следует ожидать ее значительного изменения при смешении. Таким образом, изменение экспериментальной точки плавления при смешении зависит от конкуренции между термодинамической депрессией из-за присутствия полимерного растворителя (то есть  $\Delta T_m^0$ ) и микроструктурным членом, который сам по себе должен давать вклад в увеличение точки плавления [47]. Подстановка  $l_c$  и  $l_c'$  из кинетической теории кристаллизации [11, 39] дает

$$\Delta T_m = \Delta T_m^0 (1 - 1/\gamma), \quad (6.9)$$

где  $\gamma$  — коэффициент утолщения кристалла при  $T_c$  ( $\gamma > 1$ ).

Так что даже для смесей, в которых полимеры проявляют сильное межмолекулярное взаимодействие, следует ожидать, что термодинамический член будет доминировать над увеличением толщины ламелей в смеси, давая депрессию экспериментальной точки плавления, наблюдаемую в ДСК [48]. Как видно из уравнения (6.9), уравнение, по-видимому, будет меньше депрессии равновесной точки плавления.

**2. Равновесные точки плавления.** Таким образом, очевидно, что экспериментальные  $T_m$  дают неверные результаты при подстановке в уравнение (6.6), и необходимо использовать равновесные величины. Для оценки  $T_m^0$  (и  $T_m'^0$ ) обычно используется один из двух имеющихся экстраполяционных методов. Намного чаще других

применяется выражение Хоффмана–Уикса, выведенное из соотношения Гиббса–Томсона с помощью нескольких упрощающих предположений [11]:

$$\Delta T_m = \Delta T_m^0 (1 - 1/\gamma) + T_c/\gamma. \quad (6.10)$$

Равновесная точка плавления для чистого кристаллического полимера или смеси конкретного состава получается затем из графика зависимости  $T_m$  от  $T_c$  по точке пересечения экстраполированной прямой с линией  $T_m = T_c$ . Распространенность этого подхода обусловлена тем, что необходимо измерять только  $T_m$ , и очевидна легкость, с которой это можно делать, о чем мы подробнее поговорим позже. Однако графики Хоффмана–Уикса иногда нелинейны, в результате чего однозначная оценка равновесных точек плавления становится затруднительной. Фактически, кривизна кривой ожидается уже из теории; см. например, дискуссию Хоффмана и Миллера [39].

Подход Гиббса–Томсона является более надежным способом определения равновесных точек плавления; в нем используется корреляция между толщиной кристалла и его стабильностью (см. уравнение (6.7)). Величины  $T_m$  и  $\sigma_e$  можно найти, соответственно, из точки пересечения и из наклона графика зависимости  $T_m$  от  $1/l_c$ . Как ни удивительно, этот способ используют не часто для смесей с кристаллическим полимером — возможно, из-за того, что необходимо определение  $l_c$  и, следовательно, проведение дополнительной серии экспериментов, что отсутствует в подходе Хоффмана–Уикса.

Для определения толщины кристаллов обычно используется малоугловое рентгеновское рассеяние [49], хотя измерение продольной акустической моды в рамановском рассеянии также предоставляет определенные возможности для ряда полимеров [50]. Когда кристаллическая смесь двух взаиморастворимых полимеров состоит из «бесконечной» стопы ламелей,  $l_c$  можно определить из измеренного методом МУРР большого периода и *объемной* кристалличности (которая в этом случае то же самое, что кристалличность из МУРР, нормального к ламеллярным стопам, так называемая линейная кристалличность). При этом предполагается, что весь аморфный материал располагается внутри ламеллярных стоп. Однако, как говорилось выше, это может быть неверным, в особенности для систем с низкой степенью объемной кристалличности. Таким образом,  $l_c$  можно определить из рассчитанной корреляционной функции или функции межфазного распределения [51, 52]. Единственная трудность в этих подходах связана с тем, что толщины кристаллического и аморфных слоев невозможно определить без дополнительной информации.

**3. Экспериментальные точки плавления.** Независимо от того, какой способ выбран для определения  $T_m^0$ , экспериментальные точки плавления должны определяться с помощью таких методов, как ДСК или оптическая микроскопия. Это обычно рассматривается как тривиальная проблема, но большое число публикаций показывает, что это не так. Нам нужны точки плавления, относящиеся к плавлению кристаллов толщиной  $l_c$  или таких, которые кристаллизуются при конкретной температуре  $T_c$  — то есть «истинные» экспериментальные точки плавления. Хорошо из-

вестно, что кристаллические ламели имеют тенденцию перестраиваться — то есть утолщаться из-за частичного плавления и перестраиваться при скоростях нагрева, типичных для методики ДСК или оптической микроскопии. Это тенденция может приводить к появлению множественных эндотерм плавления или, если разрешение недостаточно (например, из-за большого размера образца), широкой эндотерме с кажущейся  $T_m$ , превышающей истинное значение. Кроме того, полимеры обычно имеют низкую теплопроводность, что ведет к термической неоднородности при нагревании и искусственно завышенным точкам плавления, расширенным эндотермам и отсутствию разрешения между множеством эндотерм. Это функция размера и геометрии образца, и поэтому размер образца должен быть минимальным, чтобы облегчить перенос тепла.

Если речь идет о получении приблизительной величины  $T_m$  смеси или чистого полимера, тогда эти проблемы являются второстепенными. Однако если проводится строгий анализ, например, определение  $T_m^0$  и  $T_m'$ , то эти факторы становятся существенными, и если ими пренебрегать, то они могут вести к серьезным ошибкам в определении равновесных точек плавления (и, соответственно,  $\chi$ ) независимо от метода, выбранного для проведения анализа. Чтобы проиллюстрировать эту ситуацию, возьмем, к примеру, полибутилентерефталат (ПБТ) [54]. Анализ Хоффмана–Уикса был проведен с кажущимися  $T_m$ , определенными в опытах по оптической микроскопии, и найденная с помощью экстраполяции величина  $T_m^0$  оказалась равной  $\sim 260$  °С. Однако в опытах на микроскопе с нагревательным столиком  $T_m$  определялась, как правило, по исчезновению всех следов двулучепреломления, и скорости нагревания часто были порядка 10 °С/мин — слишком медленно, чтобы подавить ламеллярную перестройку во время температурных измерений. Поэтому, как показывает данный пример,  $T_m$  отражает плавление перестроенных кристаллов, и можно ожидать, что экстраполированная величина  $T_m^0$  будет значительно превышать истинное значение. Это предположение было подтверждено в серии параллельных экспериментов, проведенных методом ДСК, в которых использовались образцы малого размера. Экстраполяция найденных с помощью ДСК точек плавления малых образцов привела к  $T_m^0$  равной  $\sim 236$  °С, что близко к величине, определенной при плавлении олигомеров ПБТ [55], но на 25 °С ниже кажущейся величины, определенной в опытах по оптической микроскопии.

Пример относительно сложного поведения при плавлении, наблюдавшийся на смесях кристаллических полимеров, приведен на рис. 6.6, *a* [56], где показаны кривые плавления ДСК (вес образцов  $\sim 0,05$ – $0,4$  мг) взаиморастворимых смесей поли- $\epsilon$ -капролактона (ПКЛ) с полистирол-со-акрилонитрилом (САН-25% АН) в зависимости от состава. ПКЛ — это кристаллический компонент, и все образцы были закристаллизованы при 25 °С. Множественные эндотермы плавления ясно видны для смесей: низкотемпературный пик растет по величине и смещается к высоким температурам с увеличением содержания САН, тогда как высокотемпературный пик уменьшается, но остается примерно при той же температуре. Множественное плавление для смеси данного состава возникает благодаря перестройке при нагревании в опыте ДСК. Это иллюстрируется на рис. 6.6, *b* для смеси 70% ПКЛ–САН, где процесс плавления показан при различных скоростях нагревания.



Изменения в зависимости от скорости нагрева, видимые на рис. 6.6, *b*, это то, что ожидалось для механизма плавления после перекристаллизации и переплавления во время эксперимента ДСК. В то же время данные рис. 6.6, *a* необычные, поскольку следовало ожидать снижения точки плавления с увеличением содержания САН. Однако имеется другой фактор, на который часто не обращают внимания: это возможность «матричных» эффектов. Эти эффекты впервые были отмечены в модельных смесях, состоящих из монокристаллов, диспергированных в матрицах других полимеров [57]. Если второй полимер стеклообразный, то ламеллярная перестройка (утолщение) ограничена, что аналогично эксперименту ДСК, проводимому с высокими скоростями нагрева. Очевидно, что именно этот фактор проявляется на рис. 6.6, *a*: по мере того как больше САН добавляется в смесь, температура  $T_g$  смешанного аморфного материала, окружающего ламели ПКЛ, увеличивается, что ведет к повышению жесткости матрицы и менее значительной перестройке при нагревании. Ожидаемая депрессия температуры  $T_m$  поэтому маскируется (изменившимся) процессом перестройки.

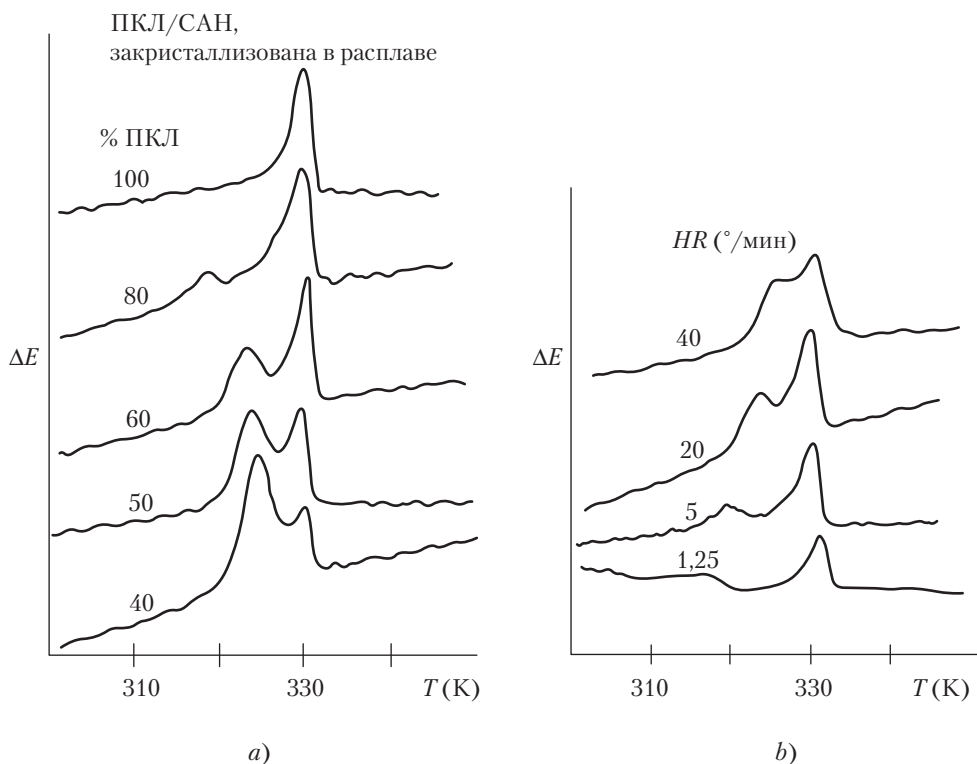


Рис. 6.6. *a*) Термограммы ДСК закристаллизованного в расплаве поли- $\epsilon$ -капролактона и смесей ПКЛ с полистирол-со-акрилонитрилом, закристаллизованных при 25  $^{\circ}\text{C}$ . Составы указаны на рисунке. *b*) Влияние скорости нагрева на картину множественного плавления закристаллизованной в расплаве смеси 70/30 ПКЛ/САН [56]

**4. Дополнение об определении  $\chi$ .** Измеренные  $T_m$  не отражают истинных температур плавления в смесях с кристаллическими полимерами, что, очевидно, ведет к недостоверным значениям  $T_m^0$  и, следовательно, недостоверным значениям  $\chi$ . Даже если измерены истинные температуры  $T_m$ , и точно определена  $T_m^0$ , следует с осторожностью обращаться с величинами  $\chi$ , найденными таким способом. Публикуемые величины депрессии температуры плавления часто бывают порядка  $\sim 5^\circ\text{C}$ , и лишь иногда превышают  $10^\circ\text{C}$  даже при высоких концентрациях разбавляющего полимера. Неопределенность в экстраполированной  $T_m^0$  (хотя о ней не часто сообщается) оценивается в диапазоне нескольких градусов  $^\circ\text{C}$  относительно  $10^\circ\text{C}$  — в зависимости от качества и объема экспериментальных данных. Поэтому относительно малые величины измеренных депрессий точек плавления, возможно, лежат в пределах точности измерений. Должен быть проведен детальный анализ статистической погрешности определения депрессии точки плавления, прежде чем приступить к расчету  $\chi$  по уравнению (6.6).

Наконец, чтобы проиллюстрировать величину ожидаемой депрессии точки плавления, результаты расчетов для серии образцов по уравнению (6.6) и надежные величины для  $\bar{V}_c/\bar{V}_a$ ,  $\Delta H_f^0$  и т. д. представлены в табл. 6.1 [44]. Расчеты были выполнены в предположении высоких молекулярных весов;  $T_m^0 = 423\text{ K}$ ;  $\chi = -0,01, -0,1$  и  $-0,5$ , а разбавляющие концентрации достигают 50%. Для величины  $\Delta H_f^0$  принималось либо 1, либо 10 ккал/моль (4,2 или 42 кДж/моль), и задавалось  $\bar{V}_c/\bar{V}_a = 0,4$  или 1,0 — типичные значения для кристаллических, взаиморастворимых смесей. Результаты этих простых расчетов демонстрируют чувствительность  $T_m^0$  к  $\Delta H_f^0$  и  $\bar{V}_c/\bar{V}_a$ , и поэтому эти величины должны определяться с разумной степенью точности. Для  $\chi$  порядка  $-0,01$  любое изменение равновесной точки плавления при смешении будет скрыто экспериментальной ошибкой. Даже когда взаимодействия становятся умеренно сильными (скажем,  $\chi \sim -0,1$ ), лишь при определенных условиях можно надеяться, что  $T_m^0 - T_m^0$  будет за пределами экспериментальной ошибки. При сильных взаимодействиях ожидаемая величина  $T_m^0$  может быть достаточно большой, но вновь, это значительно зависит от  $\Delta H_f^0$  и  $\bar{V}_c/\bar{V}_a$  и т. д.

Данные, приведенные в этой таблице, взяты из работы [44], и заинтересованный читатель может посмотреть подробности в указанной публикации.

## Г. Сокристаллизация

Термин «сокристаллизация» используется здесь для обозначения кристаллизации двух кристаллических полимеров в одни и те же ламеллярные кристаллы. Чтобы этот процесс имел место, полимеры должны проявлять, по крайней мере, некоторую взаиморастворимость в расплаве, их повторяющиеся единицы должны быть химически подобны, и их кристаллические ячейки должны иметь близкие параметры решетки. Ввиду существования этих ограничительных факторов, сокристаллизация — весьма редкое явление: сокристаллизация была относительно надежно установлена в очень небольшом числе полимерных смесей. Кроме того, образование «сокристаллов» зависит от кинетики кристаллизации: чем быстрее идет отверждение, тем выше вероятность сокристаллизации. Примеры смесей, для которых экспериментальные

Таблица 6.1. Данные по депрессии равновесной точки плавления, рассчитанные с помощью уравнения (6.6) ( $T_m^0 = 423 \text{ K}$ )

	$\phi_a$	$\overline{V_c}/\overline{V_a}$	$\Delta H_f^0$ (ккал/моль)	$T_m^0 - T_m'$ (K)
$\chi = -0,01$	0,1	0,4	1	0,01
	0,3	0,4	1	0,1
	0,5	0,4	1	0,4
	0,5	0,4	10	0,04
	0,5	1,0	1	0,9
$\chi = -0,1$	0,1	0,4	1	0,1
	0,3	0,4	1	1,3
	0,5	0,4	1	3,6
	0,5	0,4	10	0,4
	0,5	1,0	1	8,8
$\chi = -0,5$	0,1	0,4	1	0,7
	0,3	0,4	1	6,3
	0,5	0,4	1	17,2
	0,5	0,4	10	1,8
	0,5	1,0	1	40,5

Примечание. Данные в таблице приведены из [44].

данные подтверждают сокристаллизацию (по крайней мере, при определенных условиях кристаллизации), включают смеси полиакрилэфиркетонов [58], сополимерные смеси винилиденфторид-трифторэтилен [59], смеси различных полиэтиленов (например, высокого давления и линейных) [60, 61], и смеси полибутилентерефталата (ПБТ) с мультиблочными сополимерами простых и сложных полиэфиров (ПЭЭ), содержащие высокие концентрации «жестких» сегментов [62, 63]. В последнем семействе смесей, как и во фторполимерных смесях гомополимер–сополимер [64], присутствие гомополимера оказывает очень большое влияние на кристаллизацию смеси. Например, как для взаиморастворимых в расплаве, так и для определенных фазово-разделенных смесей ПБТ–ПЭЭ, гомополимер ПБТ инициирует кристаллизацию сополимера. Для смесей, взаиморастворимых в расплаве, оказывается, что сначала кристаллизуется небольшая доля ПБТ, и это стимулирует дальнейшую нуклеацию для кристаллизации ПБТ и сополимера. Для фазово-разделенных смесей (например, смесей, содержащих сополимеры ПЭЭ с промежуточными концентрациями «жестких» сегментов), наиболее правдоподобным объяснением стимулирования кристаллизации со стороны ПБТ является то, что кристаллы ПБТ, находящиеся на границе фаз, служат центрами нуклеации для цепей сополимеров в прилегающих фазах [62].

Было предложено несколько экспериментальных методик для выявления сокристаллизации, включая рентгеновское рассеяние в широких углах (для изучения зависящих от состава параметров кристаллической решетки), фракционирование вымыванием при подъеме температуры, и ДСК. Классический подход состоит в определении числа точек плавления и их положений методом ДСК. О сокристаллизации свидетельствует единственная эндотерма, что предполагает присутствие обоих полимеров в единственной популяции кристаллов. Однако, как отмечалось выше, ламеллярная перестройка в сочетании с низкой теплопроводностью полимеров может усложнить процесс

плавления. Изучение кристаллизационного поведения может быть весьма полезным для определения того, содержит ли образец одну или много популяций кристаллов.

### III. Многофазные смеси

В эту широкую подгруппу бинарных смесей входят материалы, начиная от полностью фазово-разделенных систем, и до систем, в которых имеется значительная степень взаиморастворения между компонентами одной или обеих фаз. В последнем случае влияние растворенного второго полимера на кристаллизацию и микроструктуру такое же, как обсуждавшееся выше для взаиморастворимых смесей. Сейчас мы сосредоточимся на смесях, которые, как предполагается, полностью или почти полностью взаимонерастворимы в расплаве. Химические реакции в расплаве (например, трансэстерификация), а также введение компатибилизаторов могут влиять на кристаллизацию, но это здесь обсуждаться не будет.

Как отмечалось выше, основные характеристики кристаллизации и микроструктуры смесей с фазовым разделением в расплаве практически такие же, как описанные выше в этой главе. Присутствие второй фазы может играть заметную роль в определенных случаях, и некоторые из этих случаев мы рассмотрим ниже.

Во взаимонерастворимых смесях кристаллического и аморфного полимера следует ожидать, что  $T_m^0$  будет такой же, как в чистом кристаллическом полимере, независимо от состава смеси. Поэтому соотношение между толщиной кристаллов и степенью переохлаждения должно быть таким же, как для чистого кристаллического компонента. Толщина ламелей в кристаллическом компоненте во взаимонерастворимой смеси иногда отличается, как сообщалось [65], от таковой в чистом материале, но это различие, возможно, возникает вследствие кристаллизации при различных  $T_c$  во время неизотермической кристаллизации. Заметим, что различие в  $l_c$  ведет, естественно, к различию в экспериментальных точках плавления.

Общая скорость кристаллизации зависит от скорости роста сферолитов и скорости первичной нуклеации. Скорости роста во взаимонерастворимых смесях часто не зависят от второго компонента [66–68], хотя уменьшение  $G$  иногда отмечается [65]. Уменьшение было связано с новыми барьерами для роста, возникающими из-за отторжения, захвата или деформирования второй фазы [65].

Наконец, в большом числе случаев присутствие второй фазы влияет на общую скорость кристаллизации через влияние на скорость нуклеации. Хорошо известно, что некоторые кристаллические полимеры воздействуют на нуклеацию других полимеров [69]. Сообщалось [70, 71], что взаимонерастворимые эластомерные компоненты также стимулируют кристаллизацию. Кроме того, миграция примесей (например, гетерогенных зародышей) на межфазных границах при переработке расплавов рассматривалась как источник пониженных или повышенных скоростей нуклеации (и кристаллизации) кристаллических компонентов в смесях [72–75]. Высказывалось предположение [73, 75], что различие в межфазной свободной энергии между потенциальными центрами кристаллизации и компонентами расплавленных полимеров вызывает миграцию.

## IV. Литература

1. G. Crevecoeur and G. Groeninckx, *Macromolecules*, 24, 1190 (1991).
2. T.P. Russell and R.S. Stein, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 21, 999 (1983).
3. B.S. Morra and R.S. Stein, *Polym. Eng. Sci.*, 24, 311 (1984).
4. T.P. Russell, H. Ito, and G.D. Wignall, *Macromolecules*, 21, 1703 (1988).
5. J.P. Runt, X. Zhang, D.M. Miley, K.P. Gallagher, and A. Zhang, *Macromolecules*, 25, 3902 (1992).
6. G. Defieuw, G. Groeninckx, and H. Reynaers, *Polymer*, 30, 595 (1989).
7. D.J. Lohse and G.E. Wissler, *J. Mater. Sci.*, 26, 743 (1991).
8. S.D. Hudson, D.D. Davis, and A.J. Lovinger, *Macromolecules*, 25, 1759 (1992).
9. P.P. Huo, P. Cebe, and M. Capel, *Macromolecules*, 26, 4275 (1993).
10. B.B. Sauer and B.S. Hsiao, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 31, 901 (1993).
11. J.D. Hoffman, G.T. Davis, and J.I. Lauritzen, Jr. «The Rate of Crystallization of Linear Polymers with Chain Folding», in *Treatise on Solid State Chemistry*, Vol. 3, N.B. Hannay (ed.), Plenum Press, New York, 1976, Ch. 7.
12. B. Hahn, O. Hermann-Schönherr, and J. Wendorff, *Polymer*, 28, 201 (1987).
13. H. Saito and B. Stuhn, *Macromolecules*, 27, 216 (1994).
14. S. Talibuddin, L. Wu, J. Runt, and J.S. Lin, *Macromolecules*, 29, 7527 (1996).
15. C.A. Barron, Ph.D. Dissertation, The Pennsylvania State University, 1994.
16. L. Wu, M. Lisowski, S. Talibuddin, and J. Runt, *Macromolecules*, 32, 1576, (1999).
17. H.D. Keith and F.J. Padden, *J. Appl. Phys.*, 34, 2409 (1963).
18. H.D. Keith and F.J. Padden, *J. Appl. Phys.*, 35, 1270 (1964).
19. D.C. Bassett, *CRC Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, 12, 97 (1982).
20. D.C. Bassett and A.S. Vaughan, *Polymer*, 27, 1473 (1986).
21. P.J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 2857 (1962).
22. H. Muira, J. Hirschenger, and A.D. English, *Macromolecules*, 23, 2169 (1990).
23. L. Mandelkern, R.G. Alamo, and M.A. Kennedy, *Macromolecules*, 23, 4721 (1990).
24. S.K. Kumar and D.Y. Yoon, *Macromolecules*, 22, 5414 (1991).
25. B. Hahn, J. Wendorff, and D.Y. Yoon, *Macromolecules*, 18, 718 (1985).
26. D.Y. Yoon, Y. Ando, S. Rozstaczer, S.K. Kumar, and G.C. Alfonso, *Macromol. Chem. Macromol. Symp.*, 50, 183 (1991).
27. J. Runt, C.A. Barron, X. Zhang, and S.K. Kumar, *Macromolecules*, 24, 3466 (1991).
28. Y. Ando and D.Y. Yoon, *Polym. Preprints (Am. Chem. Soc.; Div. Polym. Chem.)*, 28(1), 26 (1987).
29. G. Katana, E.W. Fischer, T. Hack, V. Abetz, and F. Kremer, *Macromolecules*, 28, 2714 (1995).
30. S.K. Kumar, R.H. Colby, S.H. Anastasiadis, and G. Fytas, *J. Chem. Phys.*, 105, 3777 (1996).
31. G.C. Chung, J.A. Kornfield, and S.D. Smith, *Macromolecules*, 27, 964 (1994).
32. A. Alegria, J. Colmenaro, K.L. Ngai, and C.M. Roland, *Macromolecules*, 27, 4486 (1994).
33. J. Boon and J.M. Azcue, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 6, 885 (1968).
34. C.J. Ong and F.P. Price, *J. Polym. Sci. Polym. Symp.*, 63, 59 (1978).
35. A. Sharpies, *Introduction to Polymer Crystallization*, St. Martin's Press, New York, 1966.
36. T. Okada, H. Saito, and T. Inoue, *Macromolecules*, 23, 3865 (1990).
37. C.H. Lee, *Polymer*, 39, 5197 (1998).

38. T.T. Wang and T. Nishi, *Macromolecules*, 10, 421 (1977).
39. J.D. Hoffman and R.L. Miller, *Polymer*, 38, 3151 (1997).
40. J.I. Lauritzen, *J. Appl. Phys.*, 44, 4353 (1973).
41. M. Okamoto and T. Inoue, *Polymer*, 36, 2739 (1995).
42. T. Okada, H. Saito, and T. Inoue, *Polymer*, 35, 5699 (1994).
43. G.C. Alfonso and T.P. Russell, *Macromolecules*, 19, 1143 (1986).
44. K.P. Gallagher and J. Runt, *Polym. Comm.*, 32, 180 (1991).
45. T. Nishi and T.T. Wang, *Macromolecules*, 8, 909 (1975).
46. R.L. Scott, *J. Chem. Phys.*, 17, 279 (1949).
47. P.B. Rim and J. Runt, *Macromolecules*, 17, 1520 (1984).
48. J. Runt, P.B. Rim, and S.E. Howe, *Polymer Bulletin*, 11, 517 (1984).
49. E. Balta Calleja and C.G. Vonk, *X-Ray Scattering of Synthetic Polymers*, Elsevier, Amsterdam, 1989.
50. L. Mandelkern, R.G. Alamo, and M.A. Kennedy, *Macromolecules*, 23, 4721 (1990).
51. G.R. Strobl, M. Schneider, and I. Voigt-Martin, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 19, 1361 (1980).
52. C. Santa Cruz, N. Stribeck, H.G. Zachmann, and F.J. Balta Calleja, *Macromolecules*, 24, 5980 (1991).
53. J. Runt and I.R. Harrison. «*Thermal Analysis of Polymers*», in *Methods of Experimental Physics*, Vol. 16B, R. Fava (ed.), Academic Press, New York, 1980, Ch. 9.
54. J. Runt, D.M. Miley, X. Zhang, K.P. Gallagher, K. McFeaters, and J. Fishburn, *Macromolecules*, 25, 1929 (1992).
55. M. Ebert, R.W. Garbella, and J.H. Wendorff, *Makromol. Chem. Rapid Commun*, 7, 65 (1986).
56. P.B. Rim and J. Runt, *Macromolecules*, 16, 762 (1983).
57. I.R. Harrison and J. Runt, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 18, 2257 (1980).
58. C.K. Sham, G. Guerra, F.E. Karasz, and W.J. MacKnight, *Polymer*, 29, 1016 (1988).
59. H. Tanaka, A.J. Lovinger, and D.D. Davis, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 28, 2183 (1990).
60. S. Hu, T. Kyu, and R.S. Stein, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 25, 71 (1987).
61. D.R. Norton and A. Kellar, *J. Mater. Sci.*, 19, 447 (1984).
62. K.P. Gallagher, X. Zhang, J.P. Runt, G. Hunyh-ba, and J.S. Lin, *Macromolecules*, 26, 588 (1993).
63. J. Runt, L. Du, L.M. Martynowicz, D.M. Brezny, M. Mayo, and M.E. Hancock, *Macromolecules*, 22, 3908 (1989).
64. J. Runt, L. Jin, S. Talibuddin, and C.R. Davis, *Macromolecules*, 28, 2781 (1995).
65. E. Martuscelli, *Polym. Eng. Sci.*, 24, 563 (1984).
66. W. Wenig and K. Meyer, *Colloid and Polym. Sci.*, 258, 1009 (1980).
67. P. Greco and E. Martuscelli, *Polymer*, 30, 1425 (1989).
68. M. Yamaguchi, H. Miyata, and K. Nitta, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 35, 953 (1997).
69. B. Lotz and J.-C. Wittman, *Makro Chem*, 185, 2043 (1984).
70. J. Karger-Kocsis, A. Kallo, A. Szafner, G. Boder, and Z. Senyi, *Polymer*, 20, 37 (1979).
71. E. Martuscelli, C. Silvertre, and G. Abate, *Polymer*, 23, 229 (1982).
72. A. Galeski, Z. Bartczak, and M. Praceda, *Polymer*, 25, 1323 (1984).
73. Z. Bartczak, A. Galeski, E. Martuscelli, and H. Janik, *Polymer*, 26, 1843 (1985).
74. L.I. Minkova, M. Paci, M. Pracella, and P. Magagnini, *Polym. Eng. Sci.*, 32, 57 (1992).
75. Z. Bartczak, A. Galeski, and M. Pracella, *Polymer*, 27, 537 (1986).

## 7. Смеси из жесткоцепных (жидкокристаллических) полимеров

М. Балофф, Дж.Р. Дорган

### I. Введение

Фазовое поведение смесей гибких полимеров сейчас достаточно хорошо понятно в рамках теории Флори–Хаггинса (ФХ). Ввиду незначительной энтропии смешения полимерных цепей любой очень малый энтальпийный вклад ведет к фазовому разделению. Имеется огромное количество экспериментальных данных и данных компьютерного моделирования, подтверждающих тот факт, что, по крайней мере, на полуколичественном уровне решеточная модель ФХ способна описывать существенные черты фазового равновесия в полимерах [1]. Другие, более сложные теории, такие как модель решеточного газа Санчеса и Лакомба [2] или теория Фрида с сотр. [3], могут учитывать дополнительные явные черты, например, сжимаемость, специфические взаимодействия и изменения молекулярной архитектуры — скажем, ветвления. Подробнее об этих теориях сказано в главе 2.

В принципе, бинарные полимерные смеси могут состоять из двух молекулярно-гибких компонентов, из одного гибкого и из одного жесткого, или из двух жесткоцепных компонентов. Молекулярно-неэластичные, жесткие компоненты можно представить себе в виде стержней. На рис. 7.1 схематически показаны три типа полимерных смесей, в том числе включающие жесткоцепные полимеры. В верхней части рис. 7.1 изображен обычный случай смеси из двух свернутых молекул, которые, при определенных обстоятельствах, распадаются на изотропные фазы. Если, однако, один из компонентов проявляет достаточно большую жесткость, то фазовое разделение может вести к появлению упорядоченных (жидкокристаллических) фаз. Порядок, индуцируемый при этом, по крайней мере, в одной из сосуществующих фаз, существенно влияет на соответствующие фазовые диаграммы.

В этой главе будет подробно рассмотрено влияние жидкокристаллического порядка на фазовое поведение полимерных смесей. Представленный здесь обзор ограничивается так называемыми нематическими фазами, показанными на рис. 7.1; стержнеобразная форма жесткоцепного компонента ведет к почти параллельному

расположению макромолекул, но без корреляции их центров тяжести. Таким образом, здесь исследуется изменение фазового поведения вследствие возникновения дальнего ориентационного порядка нематического типа. Именно такой тип частичного порядка встречается наиболее часто в полимерных смесях, содержащих жесткоцепные макромолекулы. Поэтому теоретические выкладки, обсуждаемые здесь, можно непосредственно связывать с экспериментальными данными.

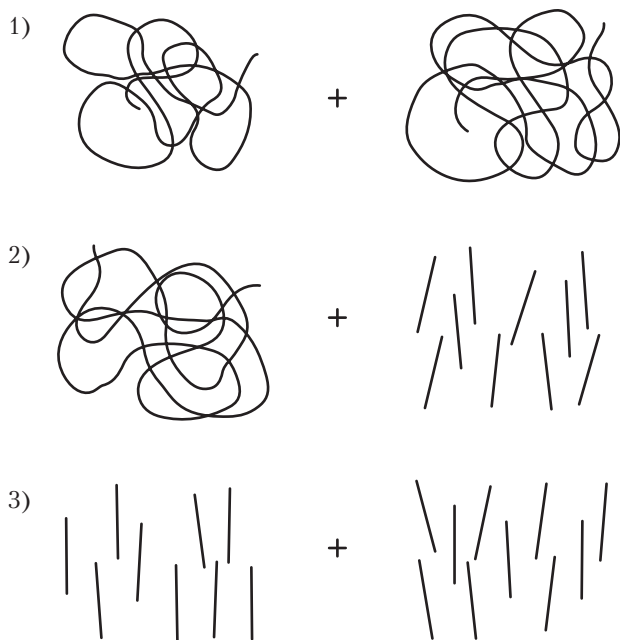


Рис. 7.1. Схематическое представление полимерных смесей

В основе этого рассмотрения лежит решеточная модель нематических жидкостей Флори, которая представляет собой распространение решеточного построения ФХ для гибкоцепных полимеров. Причина такого выбора в следующем: а) решеточная модель Флори для нематических жидкостей дает полуколичественное описание чистых нематических фаз и раскрывает молекулярный смысл факторов, влияющий на стабильность этих фаз; б) очень просто можно описывать многокомпонентные смеси; в) модель легко адаптируется к форме молекул и архитектуре полимера; г) для изотропных фаз решеточная модель нематических жидкостей Флори является упрощением классической теории ФХ. Благодаря этим чертам теория допускает совместное обсуждение факторов, влияющих на фазовое поведение трех типов смесей, показанных на рис. 7.1.

Глава организована следующим образом: раздел II предлагает общий обзор решеточной теории Флори и ее использование в расчетах фазовой стабильности жидкокристаллических фаз. Здесь рассмотрены лиотропные фазы, в которых упо-



рядоченная фаза образуется при достижении определенной концентрации жидкокристаллического полимера, растворенного в растворителе. Термотропные системы, в которых жидкокристаллический порядок индуцируется изменением температуры, рассмотрены в разделе III. В разделе IV рассмотрены последствия наличия жидкокристаллического порядка для динамики разделения фаз, и проведено сравнение с экспериментом. Также в этом разделе описана кинетическая модель спинодального разложения смесей, содержащих жидкокристаллические компоненты. Глава заканчивается кратким заключением.

## II. Решеточная модель Флори: лиотропные системы

### А. Основы решеточной модели Флори для нематических жидкостей: стержни, растворенные в атермальном растворителе

Принципиальным шагом в решеточной модели Флори [4] является расчет  $Z$ , функции разбиения для смесей из двух и более полимерных компонентов. Как и в классической процедуре ФХ [5], вывод  $Z$  осуществляется путем расчета способов, которыми стержень или клубок можно уложить в кубическую решетку при заранее заданном числе стержней или клубков. Подробное обсуждение этих процедур можно найти в работах [6–10]. Здесь будет достаточно набросать основные шаги этого подсчета, который схематически представлен на рис. 7.2 [10]. Для клубков можно использовать обычную статистику решетки ФХ. Рассмотрим свернутую молекулу, состоящую из  $x_c$  сегментов (заштрихованные квадратики на рис. 7.2). Число возможных размещений первого сегмента дается числом свободных ячеек. Для следующих сегментов вероятность нахождения пустой ячейки аппроксимируется объемной долей пустых ячеек в решетке. Расчет дает функцию разбиения свернутых макромолекул и смесей из них в обычном приближении теории ФХ [5].

Теперь вместо этого рассмотрим систему жестких стержней, каждый из которых состоит из  $x_r$  сегментов (темные квадратики на рис. 7.2). Число сегментов также отражает соотношение размеров в стержнеобразном полимере. То есть отношение длины молекулы к ее ширине — это число сегментов постоянного диаметра, образующих стержень. Для таких молекул нематическое состояние образуется почти параллельным размещением стержней; то есть стержни выровнены относительно преимущественного направления. Состояние порядка в такой нематической фазе распространяется в длину намного дальше типичных размеров молекул. Описание этого порядка производится через определение угла  $\psi$  между данным стержнем и преимущественным направлением; расчет для определения этой ориентации осуществляется разбиением стержня на субмолекулы (рис. 7.2). Флори и Ронка [6] показали, что средняя величина  $\bar{y}$  предварительно определенного индекса беспорядка  $y$  может быть связана с углом  $\psi$  соотношением

$$\bar{y} = \frac{4}{\pi} x_r \langle \sin \Psi \rangle. \quad (7.1)$$

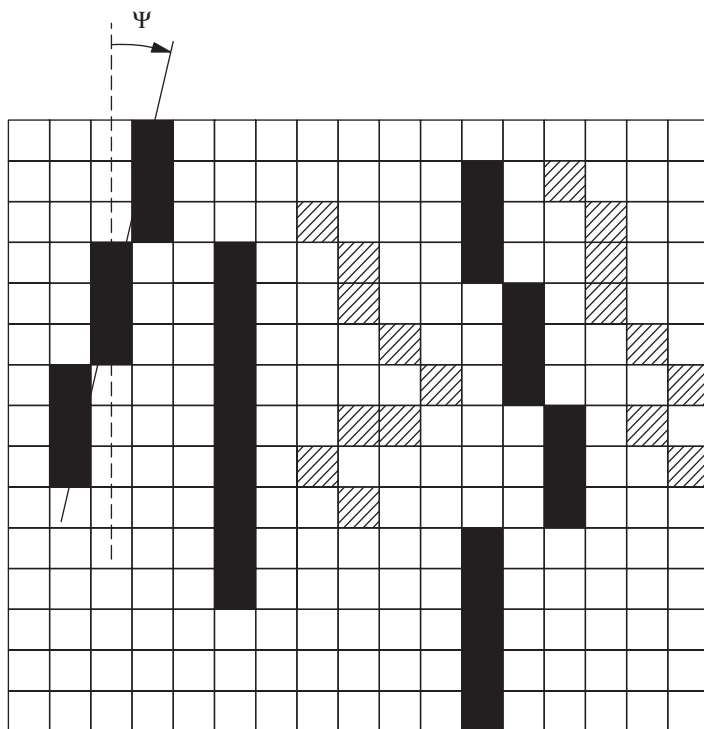


Рис. 7.2. Представление стержнеобразных и свернутых полимеров в решеточной модели Флори. Клубки подразделяются на сегменты, тогда как стержни расщепляются на «субмолекулы» за счет конечного угла  $\Psi$  стержней относительно главной оси [4, 10]

Трудности такого представления стержней в рамках теории Флори недавно обстоятельно обсуждались [6, 8, 9]. Было показано, что при высокой упорядоченности фаз в стержнеобразных полимерах уравнение (7.1) дает достаточно точную и полную характеристику порядка в нематической фазе. Для изотропных фаз  $y$  переходит в  $x$ , и для соответствующей свободной энергии получаем первоначальное выражение ФХ [6].

Классический *параметр порядка*  $S$  тесно связан с  $\bar{y}$  и определяется соотношением [9]:

$$S = 1 - \frac{3}{2} \langle \sin \Psi \rangle. \quad (7.2)$$

При использовании предложенного параметра порядка  $y$  подсчет числа способов помещения дополнительного стержня в решетку может производиться по обычным правилам решеточной статистики. Для атермальных систем этот подсчет ведет в комбинаториальной функции разбиения  $Z_{comb}$ , которая включает эффекты исключенного объема.

В противоположность изотропным фазам, ориентационное распределение стержней не является однородным. Поэтому функция разбиения  $Z$  содержит дополнительный множитель, ориентационную функцию разбиения,  $Z_{orient}$ , которая описывает идеальный газ, составленный из цилиндров с ограниченными ориентациями

$$Z = Z_{comb} Z_{orient}. \quad (7.3)$$

Жидкокристаллический порядок в системе, состоящей из раствора стержней, формируется в результате конкуренции двух факторов: стерические ограничения на стержни способствуют параллельной укладке, тогда как  $Z_{orient}$  достигает максимальной величины при полностью случайной ориентации стержней. При химическом и ориентационном равновесии упорядоченная фаза должна быть состоянием с минимальной свободной энергией благодаря балансу этих двух эффектов.

Эти аргументы общего характера, разумеется, такие же, как применяемые в теории Онзагера [11] (ср. также обзор Леккерберкера и Фроге [12]). Различие между двумя подходами лежит в нахождении функции  $Z_{comb}$ , которая выводится из второго вириального приближения Онзагера, тогда как теория Флори для этой цели использует решеточную модель.

Естественно,  $Z_{comb}$  и  $Z_{orient}$  не являются независимыми друг от друга. Функция разбиения  $Z$  является функционалом функции ориентационного распределения  $n_{xy}/n_x$ , которая определяет число молекул, характеризующих индексом  $y$  по отношению к полному числу молекул, обладающих  $x$  сегментами. Отсюда при ориентационном равновесии [6] должно выполняться равенство

$$\left( \frac{\partial \ln Z}{\partial \left( \frac{n_{xy}}{n_x} \right)} \right)_{n_x} = 0. \quad (7.4)$$

Уравнение (7.4) определяет функцию распределения  $n_{xy}/n_x$  при ориентационном равновесии. Таким образом, функцию  $n_{xy}/n_x$  можно вывести из уравнения (7.4) аналитически, что приведет к уравнению [6]:

$$\left( \frac{n_{xy}}{n_x} \right)_{eq} = f_1^{-1} \sin \Psi_y \exp(-ay). \quad (7.5)$$

В уравнении (7.5)  $f_1$  обозначает нормирующий множитель;  $a$  — постоянная, зависящая от  $\bar{y}$ , так что

$$a = -\ln \left[ 1 - \phi_x \left( 1 - \frac{\bar{y}}{x_r} \right) \right], \quad (7.6)$$

где  $\phi_x$  — объемная доля стержней в системе.

Самосогласованность устанавливается через следующее соотношение:

$$\bar{y} = \sum \frac{n_{xy}}{n_x} y. \quad (7.7)$$

Пользуясь комбинацией уравнений (7.3)–(7.5), свободная энергия смеси стержней с низкомолекулярным растворителем при ориентационном равновесии может быть рассчитана как [6]

$$\begin{aligned} -\ln Z = & n_s \ln \phi_s + n_x \ln \left( \frac{\phi_x}{x_r} \right) - n_x \ln \left[ 1 - \phi_x \left( 1 - \frac{\bar{y}}{x_r} \right) \right] \\ & + n_x \ln (\bar{y} - 1) - n_x \ln (f_1 \sigma). \end{aligned} \quad (7.8)$$

Здесь  $n_s$  и  $\phi_s$  — число молекул растворителя и их объемная доля;  $\sigma$  — постоянная.  $\sigma$  можно выбирать свободно, так что уравнение (7.8) принимает вид уравнения для свободной энергии идеальной смеси в идеально упорядоченной системе. В случае изотропных систем  $y = x_r$  и  $f_1 = 1$ , так что конечное соотношение принимает вид хорошо известного выражения для свободной энергии в теории ФХ, если вычесть энтропию разориентации (см. обсуждение в [5], стр. 502, и [13], где этот момент подробно исследован). Таким образом, устанавливается связь между двумя теориями, каждая из которых выведена из решеточной модели.

Фазовые равновесия можно получить из уравнение (7.8) путем частного дифференцирования по  $n_x$  и  $n_s$  при условии, что поддерживается ориентационное равновесие:

$$\frac{\mu_x}{kT} = - \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial n_x} \right)_{n_s, \frac{n_{xy}}{n_x}} \quad (7.9)$$

и подобное же выражение для химического потенциала растворителя.

Эти выражения для химических потенциалов совместно с условиями самосогласованности (уравнения (7.5)–(7.7)) дают полный набор условий, определяющих объемные доли  $\phi_x$  и  $\phi_s$  в сосуществующих равновесных фазах, а также состояние порядка, характеризуемое  $y$ .

Принципиальным результатом приведенного выше анализа является образование упорядоченного нематического раствора из стержней, если объемная доля превышает величину  $\phi_{r,c}$ , зависящую от осевого отношения стержней. Далее, было показано, что переход должен быть первого порядка. В согласии с общими положениями модели Онзагера  $\phi_{r,c}$  изменяется как  $1/x_r$ , если осевое отношение  $x_r$  достаточно велико. В первом приближении  $\phi_{r,c}$  может быть представлена как [4]

$$\phi_{r,c} \approx \frac{8}{x_r} \left( 1 - \frac{2}{x_r} \right). \quad (7.10)$$

Это означает, что атермальный раствор стержнеобразных молекул будет изотропным при низких концентрациях. Однако при достижении  $\phi_{r,c}$  раствор становится двухфазным, то есть изотропная фаза сосуществует с упорядоченной фазой. При еще более высоких концентрациях вся система представляет собой нематическую фазу.

Как уже упоминалось выше, критическая объемная доля увеличивается с уменьшением осевого отношения стержней. Если  $x_r < 6,42$ , то это означает, что  $\phi_{r,c}$  превышает 1, и стабильная нематическая фаза больше образовываться не может. Эта величина поэтому получила название «атермальный предел» [6]. Ее значение зависит от различных приближений, использованных при построении  $Z_{comb}$  в рамках подхода Флори. Подробное обсуждение этого обстоятельства читатель может найти как в оригинальной работе [6], так и недавних обзорах [8, 9]. В нашем рассмотрении будет достаточно сказать, что решеточная модель позволяет работать с комбинаториальной функцией разбиения  $Z_{comb}$  вплоть до высоких мольных долей ( $\phi_r$ ). Поэтому решеточная теория Флори в определенной степени пригодна для анализа плотных систем стержнеобразных молекул. Этот факт будет далее использован в этой главе при рассмотрении расплавленного состояния стержнеобразных полимеров.

При количественном сравнении оказывается, что численные значения для величин  $\phi_{r,c}$ , даваемые различными теориями для нематического состояния, существенно различаются. Интересно, что рассматриваемый нами подход [8] можно сравнить, например, с нерешеточной теорией, если воспользоваться приближением «разделения», предложенного Парсонсом [14]. Следует помнить, что не существует точного решения этой проблемы, справедливого для любых мольных долей. Кроме того, все теории исходят из обязательной идеализации того или иного типа: полимерные молекулы рассматриваются как цилиндры или прямоугольные призмы с бесконечной жесткостью на изгиб и гладкой поверхностью. Это, безусловно, нереальные приближения, и их влияние при сравнении теории с экспериментом оказывается более важным, чем возможные трудности в определении  $Z_{comb}$ .

Основная проблема при сравнении теории и эксперимента связана с величиной параметра порядка  $S$ , рассчитываемой по уравнение (7.2). Все теоретические выкладки для систем с регулярными объектами предсказывают для величины  $S$  в момент перехода значение в области 0,9. Например, данная решеточная теория, предложенная Флори и Ронка, дает  $S = 0,95$  при  $x_r = 6,42$  и  $\phi_r = 1$  (то есть в чистой жидкости) [6]. Подобные высокие величины предсказывает анализ Онзагера [11]. Экспериментальные величины, полученные различными методами для низкомолекулярных нематических жидких кристаллов лежат в области 0,3–0,4 [15]. Источник этого расхождения, по-видимому, лежит в неидеальной форме жидкокристаллических молекул, которые на молекулярном уровне, конечно же, не могут представляться в виде гладких цилиндров, и имеют заметные отклонения от этой идеализации. Теоретическое рассмотрение этой проблемы требует подхода на атомном уровне с учетом взаимодействий ячейка–ячейка [16]. Огромные сложности, связанные с таким подходом, выходят за рамки этой главы.

Другая причина существенно меньших значений, получаемых для параметра порядка в эксперименте, разумеется, обусловлена конечной гибкостью стержнеобразных макромолекул. Даже структурные единицы, которые долгое время рассматривались как совершенно жесткие, приводят к макромолекулам с конечной персистентной длиной [17]. Например, полиимиды на основе ангидрида пиромел-

литовой кислоты и фенилендиамин характеризуются персистентной длиной 13 нм (по измерениям в разбавленном растворе) [18]. Симметрично замещенные поли-*n*-фенилены имеют персистентную длину порядка 20 нм [19], но эта величина уменьшается до 13 нм при несимметричном замещении [20]. Полимеры, проявляющие существенно более высокую жесткость, требуют спиральной структуры, например, полибензилглутамат [21] или полисахариды типа шизофиллана, образующего тройные спирали [22]. Влияние конечной жесткости на параметр порядка в момент перехода можно рассматривать в терминах теории Хохлова–Семенова [23], которая также предсказывает более низкие величины параметра порядка (см. обсуждение этого вопроса в [24]).

## Б. Стержни, растворенные в плохом растворителе

Решеточная теория Флори, представленная выше, может быть легко распространена на учет взаимодействий полимер–растворитель с помощью уже знакомого параметра взаимодействия  $\Phi\chi$ . Отсюда свободная энергия по уравнению (7.8) получает добавочный член энтальпии смешения Ван-Лаара:

$$\Delta H_M \approx n_r x_r \phi_s \chi. \quad (7.11)$$

(см. главы 3 и 5).

Как и в классической модели  $\Phi\chi$  для гибкоцепных полимеров [5]  $\chi$  описывает неблагоприятные взаимодействия полимер–растворитель. Его можно рассматривать как подгоночный параметр при сравнении теории и эксперимента. Главный результат добавления члена энтальпии смешения можно видеть на рис. 7.3, где показан фазовый состав в равновесии для стержней с осевым отношением  $x_r = 100$ , погруженных в растворитель. Величина параметра взаимодействия  $\chi$  отложена по ординате. Показанная здесь фазовая диаграмма впервые была представлена Флори в 1956 г. [4]. Диаграмма на рис. 7.3 была рассчитана на основе теории Флори–Ронка [25]. Для  $\chi = 0$  диаграмма демонстрирует небольшой двухфазный зазор, характерный для атермальной системы, о которой мы уже говорили. Наиболее важной особенностью рис. 7.3 является заметное уширение двухфазной области при ухудшении качества растворителя. Даже небольшой положительной величины  $\chi$  достаточно, чтобы создать фазовое равновесие, при котором разбавленная изотропная фаза будет сосуществовать с высоконцентрированной нематической фазой. Этот результат теории подтверждается на опыте (сравнение теории с экспериментом см. в [9]) и обнаруживается также в термотропных системах, что будет подробно рассмотрено в этой главе ниже. В рамках решеточной модели Флори положительный параметр взаимодействия дает небольшую область, в которой сосуществуют две нематические фазы. Некоторое время назад было представлено свидетельство сосуществования двух нематических фаз в равновесии в растворе полибензилглутамата [26]. Поэтому можно, без риска ошибиться, заключить, что основные черты решеточной теории находятся в полуколичественном согласии с экспериментом.

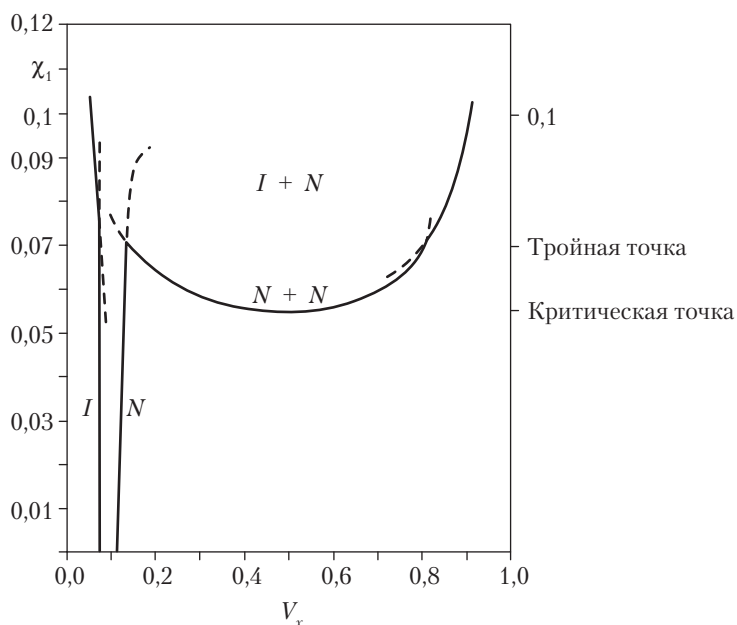


Рис. 7.3. Фазовый состав в равновесии для стержней с осевым отношением 100, погруженных в растворитель, величины параметра взаимодействия  $\chi$  отложены по оси ординат. Кривая для изотропных растворов слева, а для упорядоченных фаз — справа; область гетерогенности занимает промежуточную область. Фазовая диаграмма была рассчитана на основе теории Флори–Ронка [25]

## В. Полидисперсные стержни, растворенные в атермальном растворителе

Как упоминалось выше, существенное преимущество решеточного подхода связано с его применимостью к реальным экспериментальным условиям. Этот фактор особенно важен при рассмотрении полидисперсных систем. Поскольку полимерные системы являются, в большинстве своем, полидисперсными, включение этого обстоятельства безусловно необходимо при сравнении теории с экспериментом. Распространение теории Флори–Ронка на смеси из стержней различной длины, погруженных в растворитель, было выполнено Флори с сотр. [7, 27–29]. Главный результат этого анализа представлен на рис. 7.4, где показана фазовая диаграмма стержней с осевыми соотношениями 20 и 100, растворенных в атермальном растворителе [27]. Сразу бросается в глаза сильная сегрегация стержней по длине. Более длинные стержни сконцентрированы в анизотропной фазе, тогда как более короткими стержнями обогащена изотропная фаза. Самым замечательным является присутствие трехфазного равновесия, в котором две анизотропные фазы сосуществуют с изотропной фазой. Количественное согласие этого прогноза с экспериментальными

ми данными, полученное Терамото с сотр. [30], подчеркивает прогностическое значение решеточного подхода.

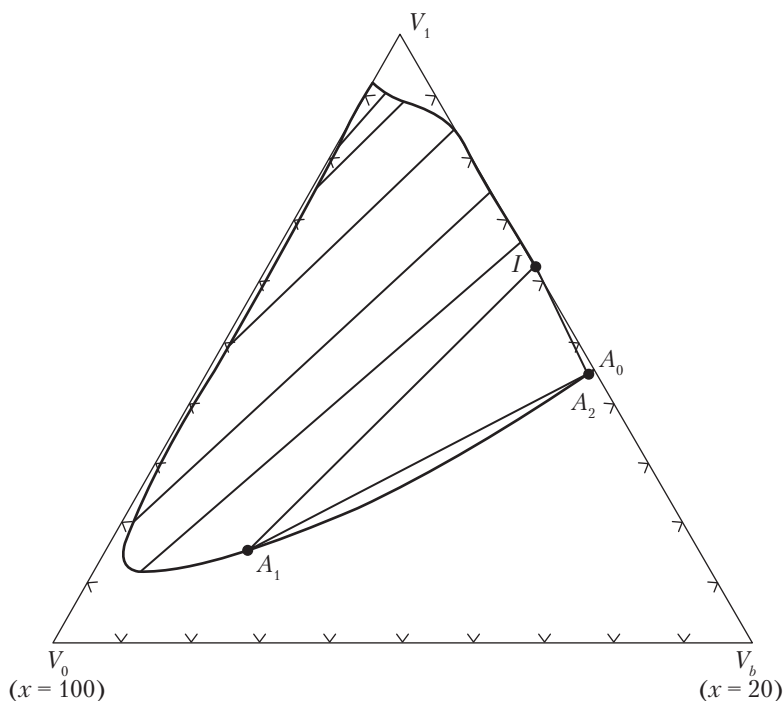


Рис. 7.4. Тройная диаграмма, рассчитанная для атермального раствора стержней с осевым отношением 20 и 100 в обычном растворителе. На координатах отложены мольные доли; бинодальная и связующие линии (конноды) показаны сплошными линиями. Сосуществующие фазы при трехфазном равновесии показаны темными кружками на I (изотропная),  $A_1$  (анизотропная) и  $A_2$  (анизотропная) [27]

## Г. Смеси стержней и клубков в растворителе

Одной из наиболее важных систем, которой мы коснемся в этом обзоре, является смесь стержнеобразных и гибкоцепных полимеров. Проблема таких смесей привлекала большое внимание в последние годы, потому что смеси стержней в матрице из гибких клубков (так называемые молекулярные композиты) представляют новый класс усиленных пластмасс [31]. Поэтому важно понять значение основных факторов, управляющих фазовым поведением этих смесей и создать концепции получения совместимых смесей исходя из полимерных материалов этого типа.

Решеточная модель Флори для нематических жидкостей может быть распространена на смеси стержней и клубков, диспергированных в общем растворителе [32]. Основная идея недавно обсуждалась в связи с рис. 7.2. Как показал Флори



в 1978 году, функцию разбиения для такой смеси можно получить, вводя сначала стержни по правилам, о которых говорилось выше. Клубки вводятся после, следуя правилам, выведенным для гибкоцепных полимеров в приближении ФХ. Полученная фазовая диаграмма для смеси стержней и клубков (по 100 сегментов в каждом,  $x_r = x_c = 100$ ) представлена на рис. 7.5 (расчет в рамках модели Флори–Ронка [13]). Соединяющие линии этой тройной диаграммы показывают, что изотропная фаза выдерживает присутствие заметной доли стержнеобразных элементов, если концентрация клубков низкая. Более впечатляющим является тот факт, что клубки, практически, исключены из упорядоченной фазы: бинадальная и нематическая фазы, фактически, совпадают с осью, соединяющей растворитель со стержнеобразным растворителем. Таким образом, формирование порядка ведет к исключению неупорядоченных элементов с эффективностью, подобной эффективности такого процесса в твердых кристаллах.

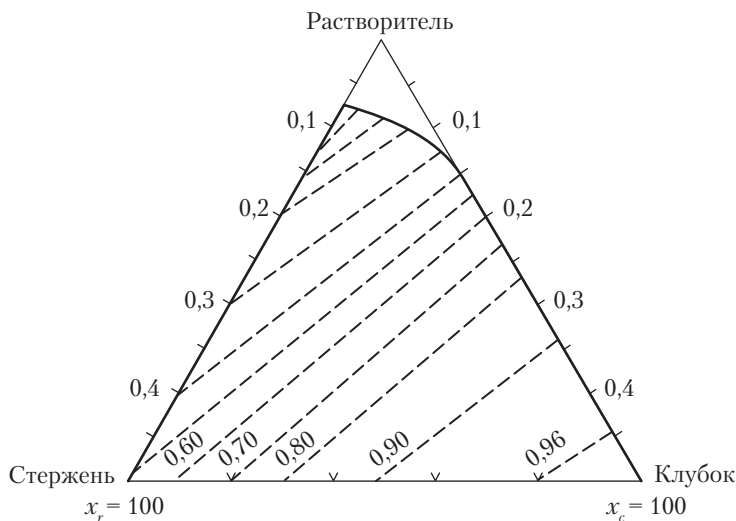


Рис. 7.5. Фазовая диаграмма атермальной смеси свернутого полимера со 100 сегментами со стержнеобразным полимером с осевым отношением 100, растворенной в общем растворителе. Бинадали показаны толстыми линиями, а соединяющие линии (конноды) — пунктиром. Бинадаль анизотропной фазы не отходит заметно от оси 1,3. Фазовая диаграмма рассчитана по модели Флори–Ронка [13]

Следует заметить, что фазовая диаграмма, показанная на рис. 7.5, была рассчитана для атермальной жидкости ( $\chi = 0$ ). Сильная несовместимость возникает без влияния энтальпийных вкладов, то есть она имеет полностью энтропийную природу. (Это явление носит название «энтропийное расслоение».) Причины энтропийного расслоения ясны в свете рис. 7.2 [10]. В случае стержнеобразных элементов первые сегменты субмолекул блокируют последовательность пустых ячеек. В высокоупо-

рядоченной фазе число этих субмолекул на стержень дается индексом беспорядка  $u$ , и оно мало по сравнению с  $x_s$ , полным числом сегментов на стержень. При добавлении клубкообразных элементов каждый из сегментов  $x_s$  этого компонента будет блокировать серию пустых ячеек, вызывая соответствующее уменьшение  $Z_{comb}$ .

Сильное энтропийное расслоение было подтверждено экспериментально Чиферри с сотр. [33] и в исследовании, проведенном группой ВВС США [31]. На рис. 7.6 показан пример экспериментальной фазовой диаграммы, полученной Чиферри с сотр. [33], на которой приведены также теоретические соединяющие линии. Достигнуто полное согласие теории и эксперимента. Очевидно, что гомогенная изотропная фаза ограничена небольшой областью только при самых низких концентрациях полимера. Этот результат подтверждает сильную несовместимость стержней и клубков в упорядоченной фазе, что представляет основную трудность в попытке создать истинный молекулярный композит. Согласие между теорией и экспериментом, показанное на рис. 7.6, является, возможно, наиболее ярким результатом решеточной модели Флори. Авторам настоящей главы не известна другая теория, которая смогла бы описать эти смеси с такой точностью прогноза. Этот результат убедительно демонстрирует, что решеточная теория работает как количественный инструмент при рассмотрении эффектов энтропийного расслоения.

Таким образом, очевидно, что энтропия смешения стержней и клубков в упорядоченной фазе не может быть описана классическим выражением, используемым в подходе ФХ для изотропных смесей [5]. Все попытки применить подход ФХ для  $\Delta S$  и описать связанные с порядком изменения  $\Delta F$  через параметр взаимодействия, зависящий от параметра порядка (например, член типа Майера–Сопы, поэтому недопустимы. Этот момент выделял Флори много лет назад, когда он показывал, что расчет  $\Delta S$  в рамках теории ФХ необходимым образом требует изотропии системы [34].

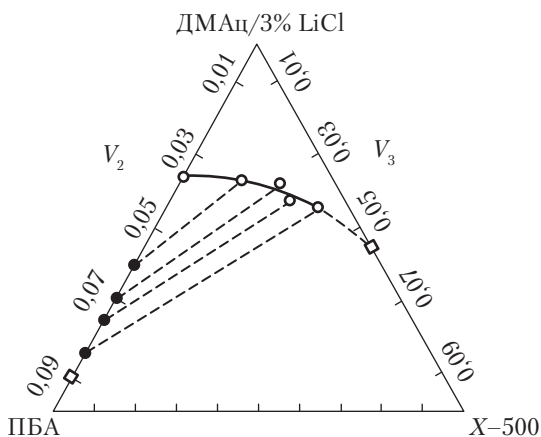


Рис. 7.6. Экспериментальная фазовая диаграмма стержнеобразного полимера (ПБА) и клубкообразного компонента (X-500) в общем растворителе. Переменными являются объемные доли компонентов [33]

#### Д. Смеси клубков с ветвистыми стержнями

Вышеописанное сравнение теории с экспериментом явно демонстрирует, что сильная несовместимость стержней и клубков имеет место благодаря энтропийным факторам. Возможный способ обойти эту проблему — прикрепить гибкие боковые цепи к основным цепям жестких стержней [25]. Вновь, используя решеточное приближение Флори, можно продемонстрировать, что боковые цепи действуют как «связующий растворитель» [17]. Многочисленные экспериментальные исследования показали, что эта концепция действительно работает [35]. Одновременно со снижением точки плавления растворимость таких «ветвистых» стержней существенно увеличивается, позволяя вести исследование в растворе и в расплаве. С точки зрения перспективы смешения, интересно рассмотреть смеси ветвистых стержней с клубками на основе решеточной модели Флори. Решеточная теория этих смесей была представлена ранее [13]. В рамках этого подхода боковые цепи вводятся на уровне приближения ФХ. Главные цепи вновь рассматриваются как абсолютно жесткие стержни, включающие  $x_r$  сегментов. Число сегментов  $m$  в каждой из  $z$  боковых цепей характеризуется параметром  $zm$ . Другие подробности расчета приведены в [13] и [25]. На рис. 7.7 показана фазовая диаграмма атермального раствора клубков ( $x_c = 100$ ) и ветвистых стержней ( $x_r = 100$ ), несущих гибкие боковые цепи ( $zm = 100$ ).

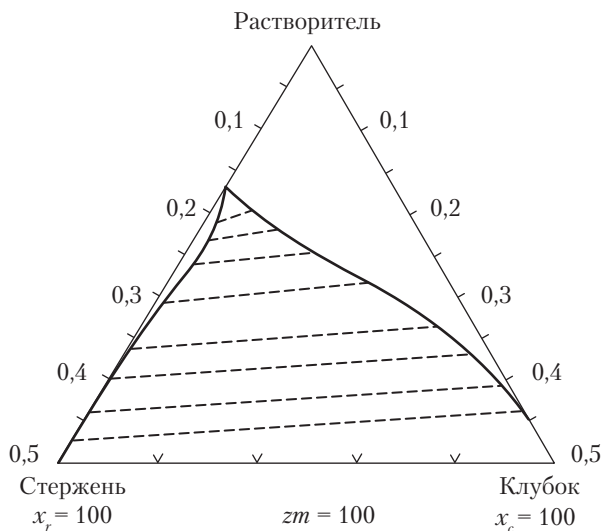


Рис. 7.7. Фазовая диаграмма атермального раствора, состоящего из клубков, содержащих 100 сегментов, плюс жесткие стержни с осевым отношением 100 и гибкими боковыми цепями, имеющими по  $zm$  сегментов. Координаты — объемные доли. Бинадали показаны толстыми линиями, а связующие линии (конноды) — пунктиром. Небольшая гомогенная анизотропная область видна в левой части фазовой диаграммы [13]

Эту фазовую диаграмму можно непосредственно сравнивать с рис. 7.5, на котором показано фазовое равновесие клубков и стержней без боковых цепей. Сразу бросается в глаза заметное увеличение изотропной фазы: обратите внимание на различие масштабов на рис. 7.5 и 7.7. Другая черта, привлекающая внимание, — это маленькая, но заметная однородная область, в которой упорядоченная область включает небольшое количество клубкообразных элементов. Таким образом, расчет показывает, что сильная несовместимость стержней и клубков уменьшается при наличии боковых гибких цепей. Экспериментальные данные, полученные на термотропных системах, по-видимому, подтверждают это предсказание, по крайней мере, качественно (см. обсуждение этого вопроса в [9 и 17]).

### III. Решеточная модель Флори: термотропные системы

#### А. Основные положения

Термотропные жидкие кристаллы (см. главу 32) и полимеры переходят в изотропное состояние выше точно определенной температуры перехода нематическое–изотропное состояние,  $T_{ni}$ . Вышеописанный решеточный подход к лиотропным системам может быть легко распространен на термотропные системы посредством применения приближения решеточного газа при описании полимерных систем в расплаве (глава 2) [36]. Свободный объем в системе рассматривается как пустые ячейки решетки и описывается в терминах приведенного объема  $\tilde{V} = V/V^*$ , где  $V$  обозначает объем системы, а  $V^*$  — объем жесткой сердцевины молекул. Общее число ячеек решетки  $n_0$  в системе, содержащей  $n_x$  стержней, в каждом из которых  $x_r$  сегментов, должно задаваться отношением  $n_0 = n_x x_r \tilde{V}$  в предположении аддитивности объемов [36]. Поэтому объемная доля незанятых ячеек составляет  $1 - 1/\tilde{V}$ . Члены, относящиеся к молекулам растворителя при рассмотрении лиотропных систем (уравнение (7.8)), теперь могут быть заменены членами, учитывающими свободный объем.

Все теории нематического упорядочения стержнеобразных молекул совпадают в том, что порядок возникает благодаря стерическим силам между стержнями (ср. [8] и [9]). Очевидно, что эти стерические ограничения сильно зависят от концентрации. Для рассматриваемых здесь термотропных систем следует, что свободный объем является определяющим параметром. Небольшое увеличение  $\tilde{V}$  смягчает стерические ограничения и значительно дестабилизирует нематическое состояние. Это ведет к сопутствующему уменьшению  $T_{ni}$  [8, 36]. Поэтому сравнение данной теории с результатами эксперимента требует высокой точности термических данных для рассматриваемых жидкокристаллических материалов или смесей. Обсуждение количественной стороны проблемы имеется в [8].

Экспериментальные результаты показывают, что переход из нематической в изотропную фазу в термотропных системах является переходом первого рода [15]. Изменение скрытого объема в этом переходе очень мало, и скрытая теплота перехода должна быть связана, по крайней мере частично, с параллельным изменением энер-

гии межмолекулярного взаимодействия. При постоянном объеме такое изменение может быть вызвано только анизотропными дисперсионными силами [36]. Это происходит из-за того, что в плотной жидкости общее число контактов между молекулами не зависит от упорядочения, так что изотропный вклад в дисперсионные силы не изменяется при упорядочении. Следует помнить, однако, что интенсивность анизотропного взаимодействия между компонентами смеси фиксирует плотность и, таким образом, свободный объем системы. Как говорилось выше, даже небольшие изменения в молекулярном строении жидкокристаллических компонентов — например, замена метильных групп на нитрильные — может уменьшить приведенный объем  $\tilde{V}$  и, таким образом, понизить  $T_{ni}$ .

Зависящее от ориентации взаимодействие между стержнями  $\epsilon_\Psi$  может быть описано через характеристическую температуру  $T^*$  как [36]

$$\epsilon_\Psi = - \frac{k_B T^*}{\tilde{V}} \phi_r S P_2(\cos \Psi). \quad (7.12)$$

Здесь  $P_2(\cos \Psi)$  — второй полином Лежандра. Коэффициент  $\phi_r$  учитывает разбавление анизотропных дисперсионных сил неупорядоченным раствором, например, клубкообразными элементами или растворителем.

## Б. Чистые жидкости

Наше первое предсказание, сделанное на основе вышеописанного термотропного рассмотрения, — это сильное увеличение температуры перехода в жидкокристаллическое состояние при увеличении осевого отношения  $x_r$ . Этот эффект сразу же очевиден из-за сильных стерических ограничений в системе плотно упакованных стержней. Выше атермального предела (то есть  $x_r > 6,42$ ) вся система находится в упорядоченном состоянии при  $\phi_r = 1$ . При повышенных температурах свободный объем в системе увеличивается, и снижаются стерические ограничения. Однако свободный объем никогда не возрастает настолько, чтобы снизить стерические взаимодействия между молекулами до такой степени, чтобы изотропная фаза вновь стала стабильной. Это предсказание находится в согласии с данными, полученными для жидкокристаллических полиэфиров на основе жестких главных цепей (см., например, подробное обсуждение этого вопроса в [17]). Эти полиэфиры проявляют температуры перехода, намного превышающие их температуры термодеструкции. Поэтому критическое сравнение теории и эксперимента можно сделать только для олигомеров [37–41].

Сравнение данных требует информацию о температуре перехода  $T_{ni}$  в зависимости от осевого соотношения  $x_r$  для гомологических серий стержнеобразных олигомеров. Были изучены только две надежные серии: серия *n*-фенилена [37–39] и серия оксибензоата [40, 41]. На рис. 7.8 показаны соответствующие данные для  $T_{ni}$ , полученные для обеих серий. Хорошо виден сильный рост  $T_{ni}$ , в особенности при малых осевых отношениях для жидкокристаллических молекул. Данные, собранные на рис. 7.8, представляют важную часть экспериментальных свидетельств,

подтверждающих главный результат теории — именно то, что силы отталкивания между молекулами управляют фазовым поведением. По сравнению со стерическим взаимодействием, анизотропное притяжение, выраженное через характеристическую температуру  $T^*$ , является второстепенным фактором.

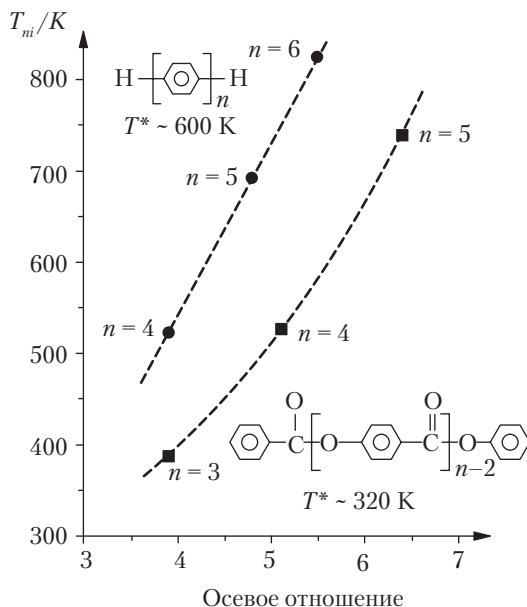


Рис. 7.8. Температуры перехода из нематического в изотропное состояние для двух серий стержнеобразных олигомеров: серии  $n$ -фенилена [37–39] и серии оксибензоата [40, 41].  $T^*$  — характеристическая температура, определяющая интенсивность анизотропного взаимодействия (см. уравнение (7.12))

## В. Термотропные смеси стержней и клубков

Теория лиотропных смесей стержней и клубков может быть на основе вышеизложенного рассмотрения распространена на термотропные смеси стержнеобразных и гибких компонентов [42–45, 10]. Изотропные взаимодействия между компонентами можно снова анализировать в терминах параметра взаимодействия  $\chi$  или характеристической температуры изотропного взаимодействия  $T_i^*$ :

$$\Delta H_M = n_c x_c \phi_r \chi = n_c x_c \phi_r \frac{T_i^*}{T}. \quad (7.13)$$

Поскольку свободный объем соответствующих компонентов известен,  $T_i^*$  является просто подгоночным параметром этой процедуры.

Рис. 7.9 представляет модельные расчеты для смесей коротких стержней с олигомерными гибкими элементами без изотропного взаимодействия (сплошная кривая,  $T_i^* = 0$ ) и для той же смеси с изотропным взаимодействием (штриховая линия, кривая,  $T_i^* = 90$  К) [44]. Данные, представленные в этом примере, относятся к смесям низкомолекулярных жидких кристаллов ЭББА с олигостиролом, которые изучались Дюбо с сотр. [46].

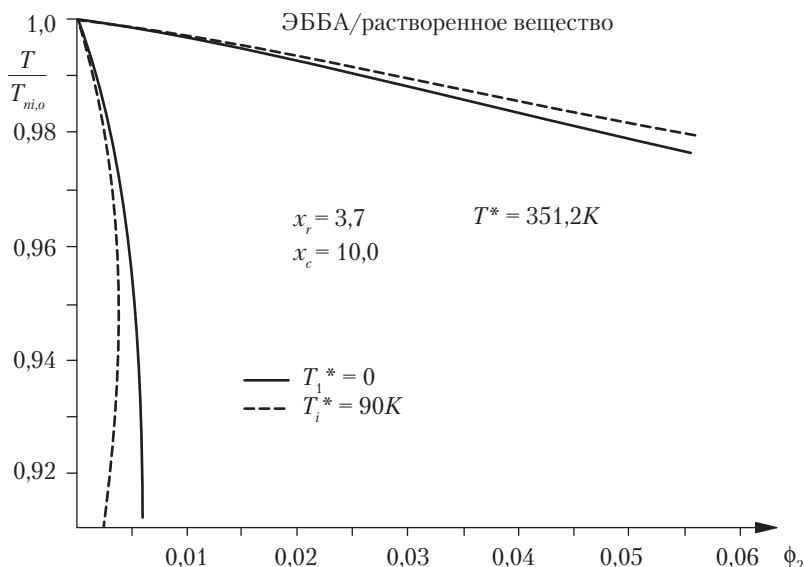


Рис. 7.9. Рассчитанная фазовая диаграмма (разбавленный режим) смесей коротких стержней с олигомерными гибкими элементами без изотропного взаимодействия (сплошная кривая,  $T_i^* = 0$ ) и для той же смеси с изотропным взаимодействием (штриховая линия, кривая,  $T_i^* = 90$  К).  $\Phi_2$  обозначает сегментальную долю полимера. Величины  $x_r$  и  $x_c$  обозначают число сегментов в молекуле стержнеобразных и гибких элементов.  $T^*$  — характеристическая температура анизотропного взаимодействия стержнеобразных элементов (см. уравнение (7.12)), а  $T_i^*$  — характеристическая температура изотропного взаимодействия клубкообразных и анизотропных элементов (см. уравнение (7.13)). Данные, представленные в этом примере, относятся к смесям низкомолекулярных жидких кристаллов ЭББА с олигостиролом, изученным Дюбо с сотр. [44, 46]

Рис. 7.10 показывает полную фазовую диаграмму, рассчитанную для  $T_i^* = 90$  К [44]. Предсказываются два типа фазового равновесия: нематическое–изотропное равновесие, обсуждавшееся выше, и дополнительное равновесие между двумя изотропными фазами. Трехфазное равновесие при единственной температуре возникает как обязательное следствие этого предсказания.

Указанные теоретические предсказания были полностью подтверждены в нескольких экспериментах, проведенных на смесях низкомолекулярных жидких

кристаллов с олигомерами. На рис. 7.11 показан результат сравнения теории [43] с данными Паттерсона с сотр. [47] по смесям ЭББА с олигомерным полистиролом. Полные фазовые диаграммы для смесей низкомолекулярных жидких кристаллов ПАА (*n*-азоксианизол) с *n*-алканами были определены Оренди [48, 49]. На рис. 7.12 представлены фазовая диаграмма смеси ПАА с *n*-тетракозаном. Здесь параметр взаимодействия, использованный для расчета расслоения системы жидкость–жидкость, моделировался в соответствии с работой Конингсфельда и Кляйтенса [50]. Обнаружено почти количественное совпадение теорией и экспериментом. Эксперимент ясно демонстрирует, в частности, трехфазную линию на фазовой диаграмме.

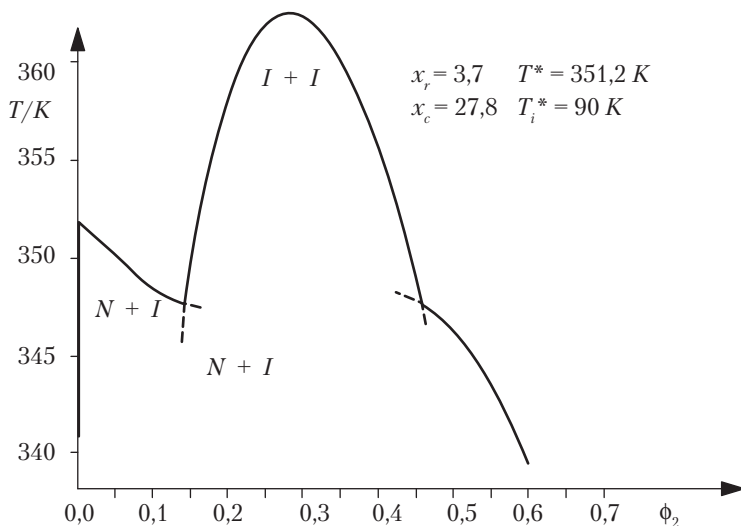


Рис. 7.10. Рассчитанная фазовая диаграмма для смеси нематогена с клубкообразным полимером. Величины  $x_r$  и  $x_c$  обозначают число сегментов на молекулу стержнеобразных и гибких элементов. Данные, представленные в этом примере, относятся к смесям низкомолекулярных жидких кристаллов ЭББА с олигостиролом с молекулярным весом 2100, изученным Дюбо с сотр. [46].  $T^*$  — характеристическая температура анизотропного взаимодействия стержнеобразных элементов (см. уравнение (7.12)), а  $T_i^*$  — характеристическая температура изотропного взаимодействия клубкообразных и анизотропных элементов (см. уравнение (7.13)) [44]

Можно ожидать, что сильная тенденция к расслоению, очевидная уже в смесях жидких кристаллов с короткими молекулами алканов, будет еще более выраженной для смесей, включающих полимерный компонент. Систематическое исследование Доргана и Соэна [45] показало, что дело обстоит именно так. Авторы исследовали смеси двух низкомолекулярных жидких кристаллов с полистиролами различного молекулярного веса. Заметное выделение клубкообразного компонента полностью



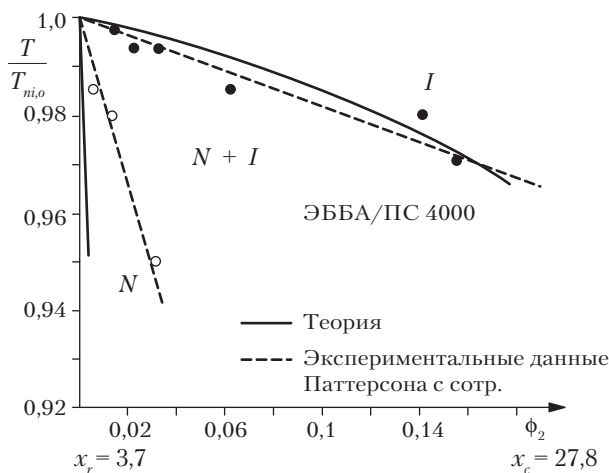


Рис. 7.11. Сравнение рассчитанной фазовой диаграммы с данными, полученными для системы ЭББА-полистирол с молекулярным весом 4000. Экспериментальные данные взяты из работы Кронберга с сотр. [47]; сегментальная доля полимера подбиралась как независимая переменная [47].

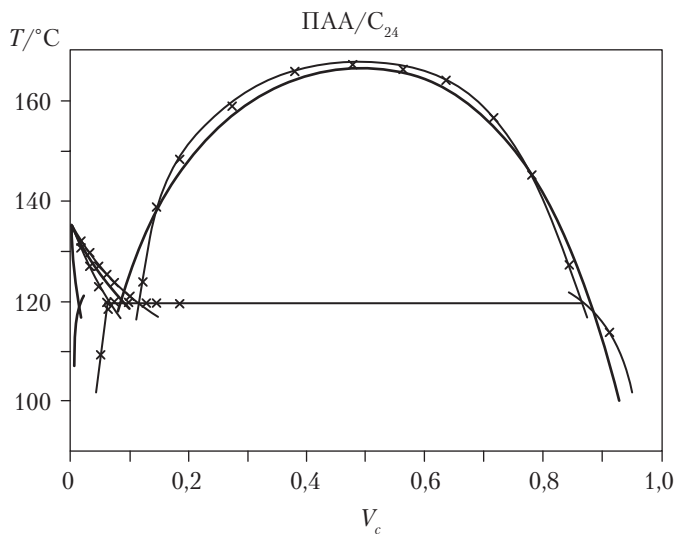


Рис. 7.12. Экспериментальная фазовая диаграмма для системы ПАА (*n*-азоксианизол) и *n*-тетракозана в жидкой области. Крестики, соединенные тонкими линиями, обозначают экспериментальные точки; жирными линиями показана теоретическая фазовая диаграмма, рассчитанная с зависящим от концентрации параметром взаимодействия Конингсфельда и Кляйтенса [50]. Величина  $v_c$  — это объемная доля растворенного *n*-алкана [49]

поддержано экспериментальными результатами, которые можно описать без подгоночных параметров. На рис. 7.13 показана полученная фазовая диаграмма для смеси ЭББА (4-4-этоксипбензилидин-4-бутиланилин) с полистиролом, имеющим средневесовой молекулярный вес 113 000. Позже полные фазовые диаграммы для смесей низкомолекулярных жидких кристаллов, включающие область расслоения жидкость-жидкость были представлены Аном с сотр. [51]. В таких случаях сосуществование двух изотропных фаз можно продемонстрировать с помощью оптической микроскопии.

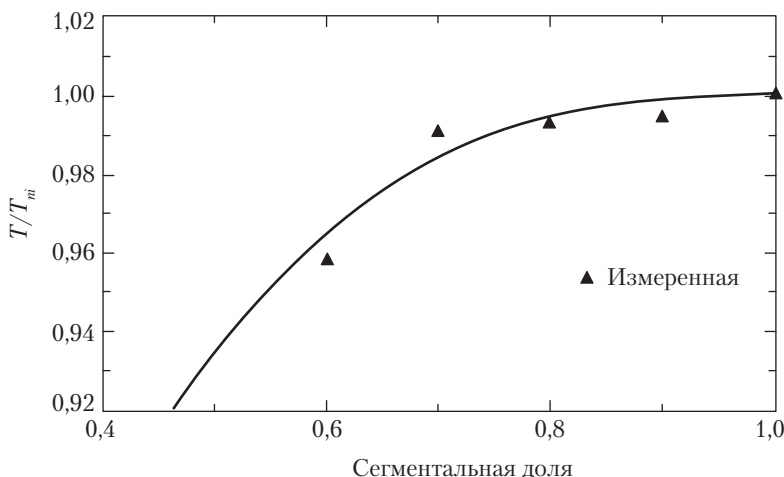


Рис. 7.13. Сравнение теории и эксперимента для фазовой диаграммы ЭББА с полистиролом ( $MV = 113\,000$  г/моль). Эта температурно-композиционная фазовая диаграмма получена без использования каких-либо подгоночных параметров [45]

### Г. Термотропные смеси стержней и клубков: эффект полидисперсности

Не вызывает сомнений, что одно из главных достижений решеточной модели связано с тем, что все выводы могут быть легко обобщены на случай полидисперсных систем. Некоторое время назад была предложена теория фазового равновесия смесей термотропных жидких кристаллов с полидисперсными полимерами [52]. Фазовое разделение на нематическую и изотропную фазы теперь сопровождается фракционированием. Теория предсказывает, что длинные полимерные цепи окажутся преимущественно в изотропной фазе, что можно ожидать из предшествующего обсуждения. В частности, имеется определенное различие между кривой точки помутнения и кривой сосуществования. Эта особенность вызвана тем, что уменьшение температуры вызывает изменение не только состава сосуществующих фаз, но и средних молекулярных весов в этих фазах.

## IV. Фазовая стабильность жидкокристаллических полимеров

### А. Фундаментальные концепции фазовой стабильности

Чтобы термодинамическая фаза была стабильной, свободная энергия системы должна расти при всех случайных флуктуациях независимых переменных. Спинодальная область фазовой диаграммы является зоной, в которой такие случайные изменения ведут к спонтанному уменьшению свободной энергии. Для простой, несжимаемой бинарной смеси при фиксированных температуре и давлении обычный критерий стабильности состоит в том, что вторая частная производная плотности энергии по составу должна быть положительной; для жидкокристаллических материалов этот критерий не работает. Адекватные критерии стабильности были получены при рассмотрении вариаций составов и параметров ориентационного порядка. В этом подразделе в рамках решеточной теории Флори будет представлен общий критерий стабильности для смесей, содержащих как обычные, так и нематические жидкости. В следующем подразделе будет показан пример фазовой диаграммы, включающий расчет спинодальных линий, и проведено сравнение с изотропной системой.

Анализ фазовой стабильности начинается с выражения для термодинамического потенциала. Проблема стабильности термодинамической системы по отношению к вариациям ее состава и ориентации актуальна для жидкокристаллических полимеров. Пользуясь теорией Флори, рассмотрим случай, в котором свободная энергия Гельмгольца выражается как функция состава и ориентации:

$$\frac{A}{kTV} = F(\phi_{i=1,n}, y_{j=1,m}). \quad (7.14)$$

Здесь  $y_j$  представляет скалярный параметр порядка;  $\phi_i$  — объемная доля каждого присутствующего элемента;  $F$  — безразмерная плотность свободной энергии.

Число нематических компонентов может быть равным или меньшим, чем общее число присутствующих элементов (то есть  $m \leq n$ ). При анализе стабильности смеси следует включить ограничение в том, что количество каждого из присутствующих элементов сохраняется при переписывании выражения для свободной энергии в терминах  $(n - 1)$  независимых объемных долей.

Исследование изменения свободной энергии во время возникшей флуктуации внутри фиксированного объема системы дает основу для анализа стабильности. Изменение плотности свободной энергии при малых флуктуациях  $\phi_i$  и  $y_i$  можно выразить разложением в ряд Тэйлора относительно однородного равновесного состояния. При равновесии первая производная по параметру порядка равна нулю, потому что система находится в минимуме относительно этого параметра. Таким же образом интегрирование плотности свободной энергии по объему для получения суммарной свободной энергии показывает, что члены первого порядка по составу стремятся к нулю из-за сохранения масс. (Интеграл флуктуации состава по объему равен нулю.) Следовательно, стабильность равновесного состояния имеет место, когда члены второго порядка положительны при случайных изменениях независимых переменных.

Член второго порядка в разложении в ряд Тэйлора для плотности свободной энергии принимает вид

$$\delta_2 = \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 E}{\partial u_i \partial u_j} \right) \delta u_i \delta u_j = \frac{1}{2} E_{ij} \delta u_i \delta u_j, \quad (7.15)$$

где  $u_i$  и  $u_j$  — фиктивные переменные, представляющие независимые объемные доли и параметры порядка для элементов, содержащихся в смеси, соответственно. Здесь  $E_{ij}$  представляет матрицу вторых производных, которую можно привести к диагональному виду через разложение по собственным векторам. Результат получается следующим [53]:

$$\delta_2 = \lambda (\delta u_k)^2. \quad (7.16)$$

Таким образом, знак второй вариации зависит от знака собственных значений матрицы вторых производных; стабильность термодинамической фазы требует, чтобы все собственные значения матрицы были положительными. Это условие является также общим критерием, использованным для сжимаемых растворов в главах 2 и 3.

Рассмотрим бинарную смесь, состоящую из жидкокристаллического полимера в растворителе. Функция свободной энергии, согласно уравнения (7.14), следующая:

$$\frac{A}{kTV} = F(\phi, y_l), \quad (7.17)$$

где индексом  $l$  обозначен жидкокристаллический компонент.

Общая стабильность бинарной смеси определяется собственными значениями матрицы вторых производных:

$$E_{ij} = \begin{bmatrix} \left( \frac{\partial^2 F}{\partial \phi^2} \right) & \left( \frac{\partial^2 F}{\partial \phi \partial y_l} \right) \\ \left( \frac{\partial^2 F}{\partial \phi \partial y_l} \right) & \left( \frac{\partial^2 F}{\partial y_l^2} \right) \end{bmatrix}. \quad (7.18)$$

В этом случае собственные значения следующие [54]:

$$\lambda_1 = \frac{1}{2} (E_{11} + E_{22}) + \left\{ \frac{1}{4} (E_{11} - E_{22})^2 + (E_{12})^2 \right\}^{1/2}; \quad (7.19)$$

$$\lambda_2 = \frac{1}{2} (E_{11} + E_{22}) - \left\{ \frac{1}{4} (E_{11} - E_{22})^2 + (E_{12})^2 \right\}^{1/2}. \quad (7.20)$$

Здесь индексы обозначают ряд и колонку матрицы вторых производных. Очевидно, что условие положительности вторых производных по обоим независимым аргументам является необходимым, но недостаточным условием фазовой стабильности.

## Б. Спинодальные линии на жидкокристаллических фазовых диаграммах

Решеточная теория Флори нематического состояния, модифицированная для учета свободного объема и анизотропной энергетики [6, 36], может быть введена в функциональную форму уравнения (7.17). Это преобразование осуществляется использованием приближения Маруччи и Чиферри [55] совместно с первоначальным приближением Флори для функции распределения:

$$\begin{aligned} \frac{A}{n_0 kT} = & - \left[ 1 - \frac{\phi_r}{\tilde{V}_r} (1 - y/x_r) \right] \ln \left[ 1 - \frac{\phi_r}{\tilde{V}_r} (1 - y/x_r) \right] + \left( \frac{\phi_r}{x_r \tilde{V}_r} \right) \ln \left( \frac{\phi_r}{x_r \tilde{V}_r} \right) + \\ & + \left( \frac{1 - \phi_r}{x_s \tilde{V}_s} \right) \ln \left( \frac{1 - \phi_r}{x_s \tilde{V}_s} \right) + \left( \frac{1 - \phi_r}{x_s \tilde{V}_s} \right) (x_s - 1) + \left( \frac{\phi_r}{x_r \tilde{V}_r} \right) (y - 1) + \\ & + \left[ 1 - \left( \frac{\phi_r}{\tilde{V}_r} + \frac{1 - \phi_r}{\tilde{V}_s} \right) \right] \ln \left[ 1 - \left( \frac{\phi_r}{\tilde{V}_r} + \frac{1 - \phi_r}{\tilde{V}_s} \right) \right] - \\ & - \left( \frac{\phi_r}{x_r \tilde{V}_r} \right) \ln(x_r y^2) - \left( \frac{\phi_r^2}{2\theta \tilde{V}_r} \right) \left[ \frac{\phi_r}{\tilde{V}_r} + \frac{1 - \phi_r}{\tilde{V}_s} \right] \left[ 1 - \frac{3}{2} \left( \frac{\pi y}{4x_r} \right)^2 \right]^2 + \\ & + \chi \phi_r \frac{(1 - \phi_r)}{\tilde{V}_s}, \end{aligned} \quad (7.21)$$

где  $A/kT$  — свободная энергия Гельмгольца;  $n_0$  — число ячеек в решетке;  $k$  — постоянная Больцмана;  $T$  — температура;  $\phi_r$  — объемная доля жидкокристаллического компонента;  $y$  — скалярный индекс ориентации Флори;  $\theta$  — приведенная температура;  $\chi$  — обычный параметр взаимодействия Флори;  $x_r$  — осевое отношение жесткой жидкокристаллической молекулы;  $x_s$  — контурная длина цепного растворителя;  $\tilde{V}_r$  и  $\tilde{V}_s$  — приведенные объемы двух компонентов.

Теория в такой форме полезна как для рассмотрения имеющейся стабильности, так и для построения динамической теории фазового разделения и эволюции морфологии, что будет обсуждаться в следующем подразделе.

На рис. 7.14 показан прототип бинарной фазовой диаграммы, включающей спинодаль, для ЖК-полимера, растворенного в простом растворителе; диаграмма получена из этой расширенной формы решеточной модели. По ординате отложена  $\theta$ ; приведенная температура; по абсциссе отложена  $\phi_r$ , объемная доля ЖКП. При всех температурах смесь изотропна при низких концентрациях, но за пределом критической концентрации появляется двухфазная область, и нематическая фаза находится в равновесии с изотропной фазой. Дальнейшее увеличение концентрации ведет к тому, что вся смесь становится упорядоченной в виде нематической фазы. Равновесные границы между изотропной и нематической фазами (бинодальные кривые) содержат двухфазную область; при понижении температуры ширина двухфазной области увеличивается.

## Фазовая диаграмма для ЖК-полимера в растворителе

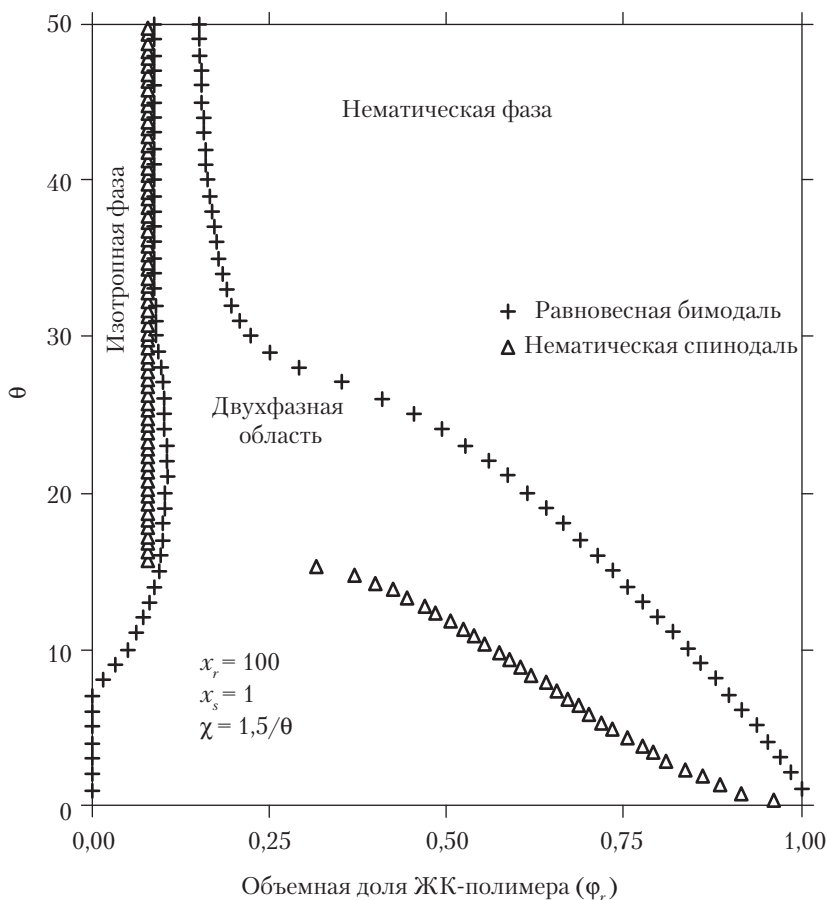


Рис. 7.14. Температурно-композиционная фазовая диаграмма для ЖКП в растворе. Диаграмма включает спинодали нематической фазы, а спинодали изотропной фазы не показана

Также на рис. 7.14 показана кривая спинодали для нематической фазы, найденная по критерию собственных значений. Эта кривая рассчитана для фиксированной температуры и ступенчатым изменением состава в сторону меньших величин. При достаточно высоких температурах и составе эти собственные значения положительные, но при меньших температуре и составе они отрицательные. Наибольший состав, при котором собственные значения переходят через ноль, принимается за спинодальный состав для данной температуры.

Рис. 7.15 подчеркивает необходимость использования критериев собственных значений при расчете спинодалей в жидкокристаллических смесях. Приведенные

к одному масштабу величины вторых производных плотности свободной энергии вместе с детерминантом  $E_{ij}$ , который является просто произведением двух собственных значений, отложены в зависимости от объемной доли нематического компонента для данной приведенной температуры. При выбранной температуре существует диапазон нестабильных составов, что ясно из того факта, что детерминант отрицателен в некотором диапазоне составов. Детерминант может быть отрицательным при всех положительных вторых производных. В этой точке фазовой диаграммы система нестабильна относительно изменения собственного вектора, то есть линейной комбинации изменений состава и параметра порядка. Эти точки нестабильности показывают уникальность расчета спиновальной кривой в жидкокристаллических системах. Фазовые нестабильности в жидкокристаллических смесях обусловлены сложными флуктуациями областей состава и параметра порядка; динамическую эволюцию этих флуктуаций можно исследовать в контексте модели Ландау–Гинзбурга.

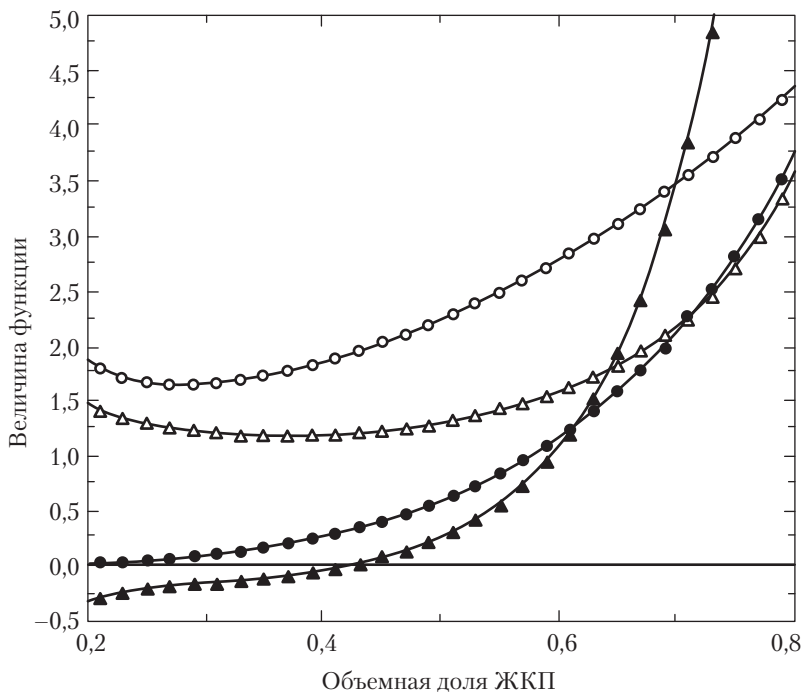


Рис. 7.15. Графики величин независимых компонентов матрицы стабильности и ее определитель в зависимости от состава при постоянной температуре. Обратите внимание, что определитель отрицателен, тогда как все отдельные компоненты положительны; таким образом, обычный критерий стабильности для несжимаемого бинарного раствора не справедлив. Спиновальная нестабильность в этом случае имеет смешанное происхождение, имея вклады как от ориентационных флуктуаций, так и от флуктуаций состава. (□) (Определитель)  $\times 10^3$ , (■)  $(\partial^2 F / \partial \psi^2)$ , (♦)  $(\partial^2 F / \partial y^2) \times 10^3$ , (Δ)  $(\partial^2 F / \partial \psi \partial y) \times 10^2$  [53]

## В. Фазовая стабильность жидкокристаллических полимеров: морфология

Как упоминалось выше, производство полезных сплавов и композитов с применением ЖК-полимера ограничено фундаментальными ограничениями, связанными с энтропией смешения материалов с жесткими молекулами с аморфными компонентами со статистически свернутыми молекулами. Новой технологической разработкой является образование *in situ* композитов, усиленных волокнами, в которых используется отсутствие взаиморастворимости ЖК-полимера с другими материалами. В этой стратегии смешения двухфазный расплав вытягивается или подвергается сдвигу таким образом, что жидкокристаллические домены деформируются в усиливающие волокна (см. главу 32). Успех этого подхода будет зависеть от понимания того, как свойства обоих полимеров, включая молекулярные веса, жесткость цепей и взаимодействия, а также условия переработки влияют на фазовую морфологию.

Теоретического понимания воздействия на морфологию смесей можно достичь путем рассмотрения влияния граничных областей на свободную энергию системы. Для построения такой динамической теории используется равновесная свободная энергия, которая служит основой для функции свободной энергии, допускающей включение эффектов неоднородности. Для бинарных смесей свободная энергия из уравнения (7.21) конвертируется в плотность свободной энергии  $F$  путем деления на объем элементарной ячейки решетки. Затем учитываются эффекты неоднородности посредством замены неоднородности и их градиенты. Конечный функционал имеет вид:

$$\begin{aligned} f = \int_V \frac{1}{2} \left[ \left( \frac{\partial^2 F}{\partial \phi_r^2} \right) (\phi_r - \phi_{r,o})^2 \left( \frac{\partial^2 F}{\partial y_o^2} \right) (y - y_o)^2 + \right. \\ \left. + \left( \frac{\partial^2 F}{\partial \phi_r \partial y} \right) (\phi_r - \phi_{r,o})^x (y - y_o) \right] + \kappa (\nabla(\phi_r - \phi_{r,o}))^2 + \\ + \eta (\nabla(y - y_o))^2 dx dy dz, \end{aligned} \quad (7.22)$$

где гомогенное состояние материалов обозначается через  $y_o$  и  $\phi_{r,o}$ , а  $\kappa$  и  $\eta$  — параметры граничного градиента энергии; интегрирование осуществляется по всему объему образца.

Обычный подход Ландау–Гинзбурга к функции свободной энергии ведет к динамической модели. Линеаризованный вид конечных динамических уравнений следующий:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \Psi_r}{\partial t} = M \left\{ \left( \frac{\partial^2 F}{\partial \phi_r^2} \right) \nabla^2 (\phi_r - \phi_{r,o}) - 2\kappa \nabla^4 (\phi_r - \phi_{r,o}) \right\} + \\ + M \left\{ \left[ \frac{\partial^2 F}{\partial \phi_r \partial y} \right]_o \nabla^2 (y - y_o) \right\}; \end{aligned} \quad (7.23)$$



$$\begin{aligned} \frac{\partial y}{\partial t} = & -R \left\{ \left( \frac{\partial^2 F}{\partial y_r^2} \right) (y - y_o) - 2\eta \nabla^2 (y - y_o) \right\} - \\ & - R \left\{ \left( \frac{\partial^2 F}{\partial \phi_r \partial y} \right) (\phi_r - \phi_{r,o}) \right\}, \end{aligned} \quad (7.24)$$

где  $M$  и  $R$  — феноменологические коэффициенты, связанные с трансляционными и ротационными коэффициентами диффузии [56]. Чтобы описать фазовую морфологию, вторые производные плотности свободной энергии необходимо оценить в двухфазной области фазовой диаграммы. Стоит отметить, что если связующий член в смешанных производных положить равным нулю, то уравнение (7.23) упрощается до линейаризованного уравнения Канна–Хилларда для спинодального расщепления в изотропных материалах.

Чтобы моделировать ситуацию, в которой нематическая фаза резко превращается в двухфазную область, система уравнений (7.23) и (7.24) решается как функция времени. Такое моделирование воспроизводит ситуацию, при которой резко понижается температура материала, и становится возможным фазовое разделение. Эта ситуация, по-видимому, отражает переработку лиотропных жидкокристаллических волокон, при которой раствор жидкокристаллического полимера в сильно кислотном растворителе экструдировается, вытягивается и охлаждается, а затем извлекается через водяную баню. Долговременное решение уравнений (в нелинейном виде) дает равновесную морфологию двухфазной системы, потому что такое решение отвечает самому низкому, кинетически достигаемому, энергетическому состоянию. Решение уравнений для различных точек фазовой диаграммы позволяет предсказать влияние таких факторов, как состав и фазовая морфология. Последнее имеет особое отношение к формированию *in situ* волоконно-усиленных композитов, о чем говорится в главе 32.

На рис. 7.16 показано влияние концентрации на морфологию фазового разделения на ранних стадиях расслоения после термической закалки. Для ЖК-полимера в растворе, фазовая диаграмма которого представлена на рис. 7.14, показаны два узора, отвечающие случаям смеси изначально при  $\theta = 35$ , а затем охлажденной до  $\theta = 5$  для составов  $\phi_r = 0,35$  и  $\phi_r = 0,65$ . Такие морфологические узоры показывают, что взаимосвязь между размером доменов и концентрацией не является линейной; одно и то же изменение концентрации  $\Delta\phi_r = 0,35$  вызывает намного большие изменения между  $\phi_r = 0,50$  и  $\phi_r = 0,65$ , чем между  $\phi_r = 0,35$  и  $\phi_r = 0,50$ . Имеются и другие предсказания на основе линейной версии морфологической модели, которые относятся к ранним стадиям фазового разделения. В частности, моделирование экспериментов по закалке показывает, что увеличение концентрации ЖК-полимера, увеличение молекулярного веса и сольватации, а также уменьшение глубины закалки ведут к увеличению размера доменов [57].

Предсказания нелинейной модели имеют более практическое значение, поскольку свойственные ей явления расслоения связаны со смесями ЖК-полимеров. Для этих смесей часто не бывает условий, при которых существует единственная стабильная фаза. Такие системы можно моделировать исходя из гипотетической гомогенной системы, и позволяя морфологии эволюционировать к минимуму полной

свободной энергии с учетом влияния межфазных областей. Фактически такая система физически реализуема посредством использования большого количества со-растворителя для полимера и ЖК-полимера; тройная система образует гомогенную изотропную фазу и, если быстро удалить растворитель, образуется неравновесная, гомогенная, двухкомпонентная смесь.

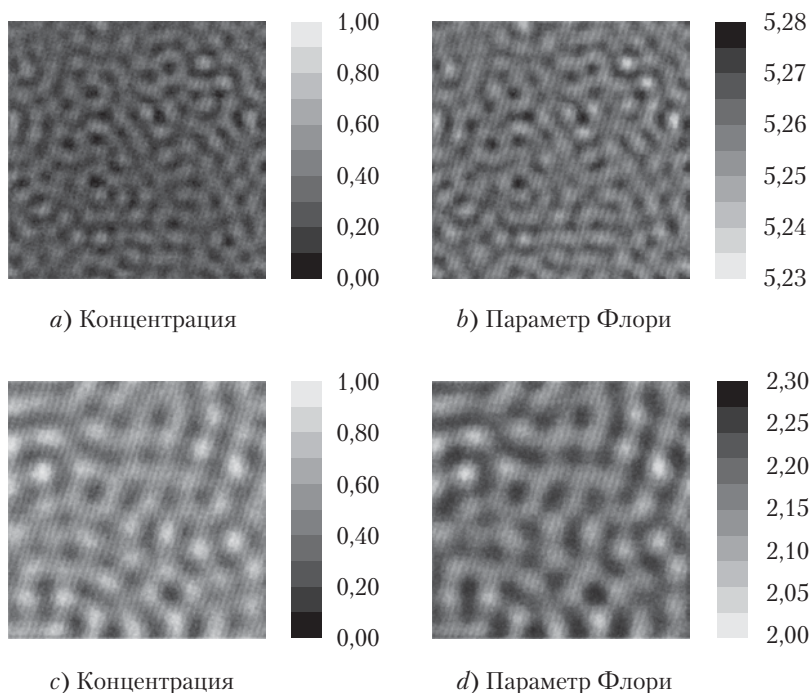


Рис. 7.16. Развитие морфологии на ранних стадиях фазового разделения. Образцы, демонстрирующие более мелкую структуру, имели изначально  $\phi_r = 0,35$ , а более крупная структура получена для  $\phi_r = 0,65$

В качестве элементарного примера применения нелинейной версии модели на рис. 7.17 представлены предсказания для бинарной смеси из рис. 7.14. Показаны три различных композиции. Сначала для объемной доли ЖК-полимера  $\phi_r = 0,15$  растворитель образует непрерывную фазу, и жидкокристаллический материал является меньшим компонентом капельной морфологии. Для объемной доли ЖК-полимера  $\phi_r = 0,35$  обнаруживается двойная непрерывная взаимосвязанная морфология. Наконец, при объемной доле  $\phi_r = 0,65$  можно видеть, что ЖК-полимер образует непрерывную фазу, а растворитель присутствует в капельном виде. Применяя модель, можно получить надежные количественные предсказания о конечном размере капель.

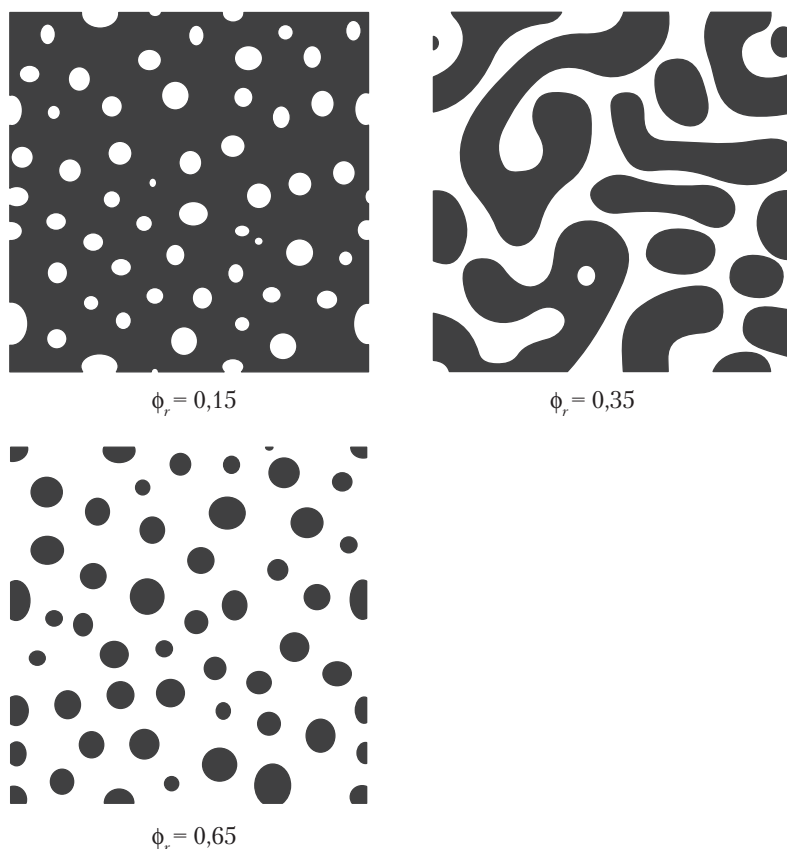


Рис. 7.17. Морфологии, предсказываемые нелинейной моделью разделения фаз для смесей различных составов, содержащих ЖКП. Белые области представляют ЖКП, а черные — растворимую фазу

Данный подход к моделированию смесей ЖК-полимеров с другими полимерами является весьма общим, а его аналог для изотропных материалов оказался в последние 30 лет полезным инструментом для широкого класса керамических, металлических и полимерных материалов. С его помощью можно рассматривать тройные системы, а дополнительные эффекты типа полей течения и реакций могут быть легко встроены в эти модели. Производство полезных сплавов и композитов с использованием ЖК-полимеров будет зависеть от способности инженера по материаловедению манипулировать и управлять морфологией посредством использования новых химических методик и новых стратегий. Динамические модели, основанные на решеточной теории нематической фазы Флори, представляют потенциал, позволяющий вести поиски рациональным способом. Например, формирование *in situ* волокноно-усиленных композитов посредством деформи-

рования капле ЖК-полимера позволяет получить материал, в котором диаметр волокна и осевое отношение определяются полем деформаций и исходным распределением капле по размерам. Как ясно из рис. 7.17, динамическая модель на основе решеточной модели Флори способна предсказать размерное распределение капле. Ввиду общности модели Флори с ее помощью можно исследовать влияние таких свойств, как общий состав, температура, молекулярный вес, жесткость цепи и энергетические взаимодействия. Способность модели Флори служить основой для такого детального понимания поведения ЖКП демонстрирует ее непреходящую роль в области полимерных смесей, содержащих жидкокристаллические компоненты.

## Г. Заключение

В этой главе продемонстрировано, что модель Флори охватывает существенные черты смесей, содержащих жидкокристаллические компоненты. Очевидно, что «энтропийное расслоение» стержней и клубков является естественным следствием нематического порядка, и что теория позволяет предсказывать и количественно описывать конечные фазовые диаграммы с минимальным числом подгоночных параметров. Теория столь же успешна при применении к динамическим явлениям в смесях, содержащим жидкокристаллический компонент. В этих случаях морфология, возникающая при расслоении в нематической и изотропной фазах может быть понята и смоделирована количественно. Таким образом, решеточная модель Флори является необходимым инструментом при работе со смесями жесткоцепных полимеров и полимеров с гибкими макромолекулами.

## В. Литература

1. See Chapter 2.
2. I.C. Sanchez and R.H. Lacombe, *J. Phys. Chem.*, 80, 2352 (1976); R.H. Lacombe and I.C. Sanchez, *J. Phys. Chem.*, 80, 2568 (1976).
3. K.F. Freed and M.G. Bawendi, *J. Phys. Chem.*, 93, 2194 (1989).
4. P.J. Flory, *Proc. Royal Soc. London Ser.*, A 234, 73 (1956).
5. P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, NY, 1953.
6. P.J. Flory and G. Ronca, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 54, 289 (1979).
7. P.J. Flory and A. Abe, *Macromolecules*, 11, 1119 (1978).
8. M. Ballauff, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 168, 209 (1989).
9. A. Abe and M. Ballauff, in *Liquid Crystal Polymers*, A. Ciferri (ed.), VCH-Publishers, New York, 1991.
10. M. Ballauff, *Polym. Adv. Techn.*, 1, 109 (1990).
11. L. Onsager, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 51, 627 (1949).
12. G.J. Vroege and H.N.W. Lekkerkerker, *Rep. Progr. Phys.*, 55, 1241 (1992).
13. M. Ballauff, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 25, 739 (1987).
14. J.D. Parsons, *Phys. Rev.*, A19, 1225 (1979).

15. P.G. de Gennes and J. Prost, *The Physics of Liquid Crystals*, Clarendon Press, Oxford, 1993.
16. C.G. Gray and K.E. Gubbins, *Theory of Molecular Fluids*, Vol. 1, Fundamentals, Clarendon, Oxford, 1984.
17. M. Ballauff, *Angew. Chem. Intl. Ed.*, 28, 253 (1989).
18. L. Schmitz, M. Rehahn, and M. Ballauff, *Polymer Comm.*, 34, 646 (1993).
19. P. Galda, *Dissertation*, Karlsruhe, Germany, 1995.
20. S. Vanhee, R. Rulken, U. Lehmann, C. Rosenauer, M. Schulze, W. Kohler, and G. Wegner, *Macromolecules*, 29, 5136 (1996).
21. M. Schmidt, *Macromolecules*, 17, 553 (1984).
22. Teramoto, in *Frontiers of Macromolecular Science*, T. Saegusa, T. Higashimura, and A. Abe (eds.), Blackwell, Oxford, 1989.
23. A.R. Khokhlov and A.N. Semenov, *Physica A*, 108, 546 (1981); *Physica A*, 112, 605 (1982).
24. A.R. Khokhlov, in *Liquid Crystal Polymers*, A. Ciferri (ed.), VCH-Publishers, New York, 1991.
25. M. Ballauff, *Macromolecules*, 19, 1366 (1986).
26. E.L. Wee and W.G. Miller, *Liq. Cryst. Ordered Fluids*, 3, 371 (1978); A. Nakajima, T. Hayashi, and M. Ohmori, *Biopolymers*, 6, 973 (1968).
27. A. Abe and P.J. Flory, *Macromolecules*, 11, 1122 (1978).
28. P.J. Flory and R.S. Frost, *Macromolecules*, 11, 1126 (1978).
29. R.S. Frost and P.J. Flory, *Macromolecules*, 11, 1134 (1978).
30. T. Itou and A. Teramoto, *Polym. J.*, 16, 779 (1984); T. Itou and A. Teramoto, *Macromolecules*, 17, 1419 (1984); T. Kojima, T. Itou, and A. Teramoto, *Polym. J.*, 19, 1225 (1987).
31. W.F. Hwang, D.R. Biff, C.L. Benner, and T.E. Helmeniak, *J. Macromol. Sci. Phys. B*, 22, 231 (1983).
32. P.J. Flory, *Macromolecules*, 11, 1138 (1978).
33. E. Bianchi, A. Ciferri, G. Conio, E. Marsano, and A. Tealdi, *Macromolecules*, 17, 1526 (1984).
34. P.J. Flory, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 79, 4510 (1982).
35. M. Ballauff, in *Materials Science and Technology*, R. Cahn, P. Haasen, and E. Kramer (eds.), Vol. 12, Chapter 5, Structure and Properties of Polymers, E.L. Thomas (ed.), VCH-Publishers, New York, 1993.
36. P.J. Flory and G. Ronca, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 54, 311 (1979).
37. P.A. Irvine and P.J. Flory, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 80, 1795 (1984).
38. P.J. Flory and P.A. Irvine, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 80, 1807 (1984).
39. P.A. Irvine and P.J. Flory, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 80, 1821 (1984).
40. M. Ballauff, D. Wu, P.J. Flory, and E.M. Barrall II, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 88, 524 (1984).
41. M. Ballauff and P.J. Flory, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 88, 530 (1984).
42. M. Ballauff, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 136, 175 (1986).
43. M. Ballauff, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 90, 1053 (1986).
44. M. Ballauff, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Letters*, 4, 15 (1986).
45. J.R. Dorgan and D.S. Soane, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 188, 129 (1990).
46. A. Dubault, C. Casagrande, and M. Veyssie, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Letters*, 72, 189 (1982).

47. B. Kronberg, I. Bassignana, and D. Patterson, *J. Phys. Chem.*, 82, 1714 (1978).
48. H. Orendi and M. Ballauff, *Liquid Cryst.*, 6, 497 (1989).
49. H. Orendi and M. Ballauff, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 96, 96 (1992).
50. R. Koningseld and L.A. Kleintjens, *Macromolecules*, 4, 637 (1971).
51. W. Ahn, C.Y. Kim, H. Kim, and S.C. Kim, *Macromolecules*, 25, 5002 (1992).
52. M. Ballauff, in *Integration of Polymer Science and Technology*, L. Kleintjens and P. Lemstra (eds.), Elsevier, London, 1990.
53. J.R. Dorgan, *Liquid Crystals*, 10, 347 (1991).
54. A. Borisenko and I. Tarapov, *Vector and Tensor Analysis with Applications*, Dover Publications, New York, 1979.
55. G. Marrucci and A. Ciferri, *J. Polym. Sci. Lett.*, 15, 643 (1977).
56. J.R. Dorgan, *J. Chem. Phys.*, 98, 9094 (1993).
57. J.R. Dorgan and D. Yan, *Macromolecules*, 31, 193 (1998).

# 8. Термодинамика смесей полиолефинов

Д.Дж. Лоос, У.У. Грэсли

## I. Введение

Полиолефины, такие как полиэтилен (ПЭ), полиизобутилен (ПИБ) и полипропилен (ПП) составляют самый большой класс синтетических полимеров. Около 50 млн т полиолефинов производятся в мире ежегодно. Эти материалы имеют столь большой успех благодаря удачному сочетанию полезных свойств: небольшой вес, низкая стоимость, высокая прочность, химическая стойкость, низкая диэлектрическая постоянная и низкие диэлектрические потери, и т. д. Очень часто производятся и используются смеси различных полиолефинов. Иногда их смешивают в расплаве после полимеризации, как, например, смеси полипропилена с этиленпропиленовыми сополимерами, известными как термопластичные полиолефины (ТПО). Многие полиолефины смешиваются непосредственно в полимеризационных реакторах в присутствии катализаторов различных видов; хорошим примером полиолефина такого типа является линейный полиэтилен низкой плотности (ЛПЭНП), который часто представляет собой смесь различных этилен- $\alpha$ -олефин-сополимеров, отличающихся содержанием этилена.

Для всех этих смесей, представляющих примерно 30% полиолефиновой продукции, состояние взаиморастворимости имеет существенное значение для их применения. С одной стороны, полиолефины являются предельно насыщенными углеводородными субстанциями (эмпирическая формула  $\text{CH}_2$ ), и эта химическая простота может приводить к мысли, что все полиолефины будут взаиморастворимы друг с другом. С другой стороны, отсутствие полярности и иной функциональности означает, что между насыщенными углеводородами нет «специфического притяжения», что ведет к гипотезе о полном отсутствии взаиморастворимости между полиолефинами. В последние 10 лет произошел настоящий взрыв информации о термодинамике полиолефиновых смесей. Теперь мы знаем, что многие из применяемых сегодня смесей, обладающих молекулярными весами и составом промышленного применения, находятся вблизи границы взаиморастворимости. Мы также знаем,

что смеси полиолефинов могут иметь сложные фазовые диаграммы. Они могут проявлять такое же разнообразие фазового поведения, как смеси мономерных жидкостей. Взаимная растворимость полиолефинов также оказывается сильно зависящей от деталей химической архитектуры полимерных цепей, в особенности от степени разветвленности, длины и расположения боковых цепей к пониманию которых мы только начинаем приближаться. Демонстрируя примеры таких эффектов в простейшем возможном энергетическом контексте, полиолефиновые смеси могут, как правило, служить моделями полимерных смесей в части проявления влияния молекулярного строения. Все недавние достижения в области полиолефинов будут рассмотрены в этой главе.

## II. Методы измерений

Физическое и химическое сходство представителей полиолефинов делает экспериментальное определение взаиморастворимости более сложным, чем в других полимерных семействах. Полиолефины почти идентичны по плотности расплава, показателю преломления и часто — по температуре стеклования, поэтому многие из традиционных методов определения фазовых границ с трудом применимы для исследования их смесей. Как ясно показано в обзоре Криста и Хилла [1], в последнее десятилетие достигнут значительный прогресс в измерениях взаиморастворимости полиолефиновых смесей. В этом разделе мы кратко опишем методику этих измерений. Крупное продвижение связано с применением малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) для измерений на однофазных смесях, содержащих дейтерированные полимеры, которое предоставляет прямую информацию о термодинамических взаимодействиях, управляющих фазовым поведением. Анализ ядерных реакций (АЯР) (также с использованием дейтерированных образцов) применялся для оценки состава сосуществующих жидких фаз. Методы светорассеяния и получение диаграмм «давление—объем—температура» (*PVT*) чистых компонентов дают более косвенные, но, тем не менее, полезные сведения о характеристиках взаиморастворимости полиолефинов.

### А. Рассеяние нейтронов

Уигнэлл с сотр. [2] были первыми, кто начал изучать взаиморастворимость полиолефинов с помощью МУРН. В 1981 г. они показали, что ПП и ПЭ не взаиморастворимы в расплаве. Смеси различных видов ПЭ друг с другом немного позже изучали Стелинг и Уигнэлл [3]. Один из авторов этой главы также использовал МУРН, чтобы показать, что ПП не взаиморастворим с этиленпропиленовыми сополимерами [4]. Однако ни в одном из этих исследований не измерялись количественно взаимодействия в смесях. Количественная оценка была впервые выполнена Кристом с сотр. в 1990 г. на основе исследований модельных полиолефинов, полученных насыщением полидиенов [5–9], а вскоре после этого — группами авторов в Принстоне и Эксоне [10–22]. Затем нейтронные исследования показали, что



разветвленный полиэтилен низкой плотности (ПЭНП) взаиморастворим с линейным полиэтиленом высокой плотности (ПЭВП) [23–26]; также МУРН применялось для определения взаимодействий в полученных на металлоценах сополимерах этилена [27]. Несколько групп [18, 21, 28, 29] исследовали взаиморастворимость ПП с другими полиолефинами. В настоящее время имеется большое количество данных МУРН для примерно 200 смесей, включающих более 50 полиолефиновых образцов.

В центре внимания этого исследования было определение параметра взаимодействия Флори  $\chi$ . Этот параметр берется из выражения Флори–Хаггинса–Ставермана (ФХС) [30–32] для свободной энергии смешения на единицу объема:

$$\frac{\Delta G_m}{RT} = \frac{\phi_1}{v_1 N_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2}{v_2 N_2} \ln \phi_2 + \phi_1 \phi_2 \frac{\chi}{v}. \quad (8.1)$$

Здесь  $R$  — универсальная газовая постоянная;  $T$  — абсолютная температура;  $N_i$  — степень полимеризации  $i$ -го компонента ( $i = 1$  или  $2$ );  $\phi_i$  — объемная доля этого компонента;  $v_i$  — мольный объем его мер,  $v$  — произвольный опорный объем (часто  $\sqrt{(v_1 v_2)}$ ), выбор которого определяет величину  $\chi$ . Поскольку большинство промышленных полимеров имеет степень полимеризации 1000 или более, два первых члена, представляющих энтропию смешения, обычно очень малы. Поскольку  $\chi$ , как правило, положителен, взаиморастворимость пары полимеров требует, чтобы их параметр взаимодействия был очень малым.

Для многих полиолефинов, как и для других полимеров, определение повторяющейся единицы, или мера, является довольно произвольным. Например, за повторяющуюся единицу линейного полиэтилена можно принять одиночную группу  $\text{CH}_2$  (полиметилена), так же как и  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_4\text{H}_8$  или любое число составляющих. Более того, когда мы имеем дело со смесями, составленными из широкого набора компонентов с различными величинами мольного объема мономера, становится затруднительным выбрать адекватную величину для совместного объема сравнения. Это и не нужно, поскольку термодинамически значимое количество всегда  $\chi/v$ . Соответственно, предпочтительнее формулировать модель ФХС в терминах коэффициента плотности взаимодействия  $X$ :

$$X = \frac{\chi}{v} RT. \quad (8.2)$$

Другие авторы называют этот коэффициент силой взаимодействия  $B$  [33] или  $\Lambda$  [34] (см. главу 3). Кроме того, величины  $X$ , управляющие фазовым поведением и непосредственно измеренные методом МУРН, напрямую сравнимы для различных смесей. При  $v_i N_i = M_i/\rho_i$ , где  $M_i$  и  $\rho_i$  — молекулярный вес и плотность расплава, соответственно, уравнение (8.1) принимает вид:

$$\Delta G_m = RT \left\{ \frac{\phi_1 \rho_1}{M_1} \ln \phi_1 + \frac{\phi_2 \rho_2}{M_2} \ln \phi_2 \right\} + X \phi_1 \phi_2. \quad (8.3)$$

При регулярном смешении полимеров, то есть в соответствии с параметром растворимости теории Гильдебранда [35] — сила взаимодействия может быть выражена в терминах параметров растворимости двух компонентов  $\delta_1$  и  $\delta_2$ :

$$X = (\delta_1 - \delta_2)^2. \quad (8.4)$$

Параметр растворимости жидкости есть корень квадратный плотности энергии когезии или:

$$\delta = \left( \frac{U}{V} \right)^{1/2}, \quad (8.5)$$

где  $U$  — мольная внутренняя энергия испарения, а  $V$  — мольный объем.

Позже в этой главе мы покажем, что эта концепция регулярного смешения очень полезна для полиолефиновых смесей.

Сила взаимодействия может быть найдена непосредственно из МУРН в приближении статистической фазы (см. главу 12). Воспользовавшись уравнением (8.3) и полагая, что  $X$  независима от объемной доли, можно получить следующее выражение для  $S(q)$ , стационарного структурного фактора для однофазной смеси:

$$\frac{1}{S(q)} = \frac{\rho_1}{M_1 \phi_1 P_1(q)} + \frac{\rho_2}{M_2 \phi_2 P_2(q)} - 2 \frac{X}{RT}. \quad (8.6)$$

В этом уравнении  $P_i(q)$  — форм-фактор компонента  $i$ , который обычно определяется по формуле Дебая для монодисперсных, клубкообразных полимеров. (Для полидисперсных материалов имеется более общее выражение, которое учитывает молекулярно-весовое распределение и длинно-цепочечное разветвление [36, 37].) Опыты по МУРН дают  $S(q)$ , и, если имеются дейтерированная и гидрогенизованная версии каждого компонента, то каждый  $P_i(q)$  можно получить из независимых измерений МУРН [10], так что в уравнении (8.6) для смеси единственным неизвестным является  $X$ . Величины  $X$  в зависимости от  $T$  определялись таким способом для многих смесей полиолефинов. По крайней мере, в некоторых случаях имеется также зависимость от объемной доли, но ее влияние на фазовую диаграмму относительно невелико [12].

## Б. Анализ с помощью ядерных реакций

Применение АЯР для определения фазового поведения полиолефиновых смесей впервые было осуществлено Клайном с сотр. [38, 39]. Физической основой АЯР является ядерная реакция  $^3\text{He}$  с дейтерием с образованием  $^4\text{He}$  и протона с общей кинетической энергией 18,4 МэВ. Проходя через вещество, возникший  $^4\text{He}$  теряет энергию пропорционально пройденному расстоянию. Таким образом, если монохроматический пучок  $^3\text{He}$  направляется на полимерный образец, содержащий некоторое количество дейтерия, то по энергии возникающих  $^4\text{He}$  можно

определить глубину, на которой эта реакция имела место. Энергетический спектр  $^4\text{He}$  конвертируется в профиль глубины нахождения дейтерия в образце.

Эта информация может быть использована для определения количеств и составов фаз на кривой сосуществующих фаз смеси. Приготавливается двойной слой из двух полимеров, один из которых помечен дейтерием, а затем слой приводится в равновесное состояние при некоторой выбранной температуре. Если при этой температуре смесь состоит из отдельных фаз, то конечное состояние будет представлять собой верхний слой, состоящий из одной из фаз, межфазную область переменного состава, и нижний слой, состоящий из другой фазы. Профиль дейтерия по глубине, найденный из данных АЯР, дает составы каждой из двух равновесных фаз по обе стороны межфазной границы, а материальный баланс дает их количества. Такие же измерения при других температурах позволяют получить кривую сосуществования фаз для смеси [40]. Методы АЯР и МУРН отлично дополняют друг друга, поскольку при изучении данной полимерной пары один из них предоставляет информацию о двухфазной области, а другой — об однофазной.

## В. Светорассеяние

Поскольку различия в плотности и показателе преломления в парах полиолефинов обычно весьма невелики, использование светорассеяния для получения кривой помутнения для этих материалов представляет трудности. Внешне обе смеси — взаиморастворимая и невзаиморастворимая — будут выглядеть прозрачными почти для всех пар [41]. Однако с помощью светорассеяния можно получить фазовые диаграммы для этих смесей благодаря увеличению рассеяния при фазовом разделении [10]. Этот метод особенно эффективен в сочетании с данными МУРН, которые показывают, где находится фазовая граница — это служит указанием, где смотреть с помощью светорассеяния (см. главу 11). Большая работа была проведена на смесях различных видов ПЭ [42–44], а также на смесях ПП с этиленпропиленовыми сополимерами [45–47]. Этот метод не требует применения маркировки дейтерием и, следовательно, он полезен для определения влияния дейтерия на фазовое поведение; это может быть важным для полиолефиновых смесей [48]. Светорассеяние показало себя эффективным методом исследования фазового поведения смесей полиолефинов.

## Г. PVT-диаграммы для чистых компонентов

Параметры растворимости полимеров невозможно оценить, применяя уравнение (8.5), потому что полимеры фактически не летучи. Однако внутреннее давление  $\Pi_{IP} = \partial U / \partial V$  — параметр, тесно связанный с плотностью когезионной энергии  $\Pi_{CED} = U/V$  — можно получить из PVT-диаграмм [20, 35]. Первый параметр отражает энергию, необходимую для частичного изменения расстояния между молекулами, а последний — для полного разделения молекул. Для ван-дер-ваальсовых жидкостей  $\Pi_{IP} = \Pi_{CED}$ , и два параметра почти равны для типичных неполярных жидкостей [35, 49]. Таким образом, можно определить (по край-

ней мере, для целей сравнения) параметр растворимости, основанный на данных *PVT*-диаграмм:

$$\rho_{PVT} = (\Pi_{IP})^{1/2}. \quad (8.7)$$

Мы нашли, что параметры относительной растворимости, полученные из уравнения (8.4) на основе определенных методом МУРН величин  $X$  для множества смесей  $(\delta - \delta_{ref})_{МУРН}$ , очень хорошо коррелируют с величиной  $(\delta - \delta_{ref})_{PVT}$  из уравнения (8.7) [20]. Это примерное равенство недавно было использовано для определения различий в когезионных энергиях между тактическими формами ПП [50].

## Д. Другие методы

Определенные результаты были также получены с использованием других экспериментальных методов. Термический анализ применялся для установления предельных  $X$  для смесей ПЭ–ПП, но только посредством синтеза каждого компонента в широком спектре молекулярных весов [51]. Более низкое предельное значение  $X$  для смесей ПЭ–ПП было найдено с помощью реологического анализа [52]. Имеется большое количество работ по микроскопии полиолефиновых смесей, но в этих работах почти всегда рассматриваются закристаллизованные смеси, и поэтому они не дают прямой информации о состоянии расплава [9]. Ни один из этих методов (то есть термический анализ, реология, микроскопия) не могут обеспечить прямого измерения  $X$ , и поэтому они, в лучшем случае, могут служить для подтверждения данных МУРН, которые мы обобщим в следующем разделе, а еще разделом ниже — проанализируем.

## III. Результаты

Важным общим местом при описании полиолефиновых смесей является тот факт, что для компонентов неполярной природы обнаружен широкий спектр типов фазового поведения. Фактически каждый тип фазовой диаграммы жидкость–жидкость, известный для низкомолекулярных смесей и обычно приписываемый полярности водородной связи, также можно встретить в смесях полиолефинов [53]. Большинство диаграмм принадлежит обычному типу ВКТР ( $X/T$  уменьшается с температурой, рис. 8.1). Однако многие смеси проявляют поведение НКТР ( $X/T$  увеличивается с температурой, рис. 8.2) и отрицательные величины  $X$ , что также видно на рис. 8.2. Некоторые смеси даже демонстрируют максимумы (рис. 8.3) или минимумы (рис. 8.4) на графиках зависимости  $X/T$  от  $T$ , что указывает на возможность обнаружить как НКТР, так и ВКТР. В тех случаях, когда одни и те же смеси были изучены с помощью различных методов, имеется очень хорошее согласие (скажем, в фазовых диаграммах) между результатами МУРН [10, 16], АЯР [39] и светорассеяния [10]. Имея столь большой, но очень разнородный набор данных, главная задача состояла в том, чтобы найти принципы организационного упорядо-

чения данных, чтобы они приносили пользу. Будет разумным начать с разделения смеси на те, в которых происходит регулярное смешение [35], и те, в которых такового не происходит (нерегулярные смеси), и рассмотреть каждую из этих категорий по отдельности.

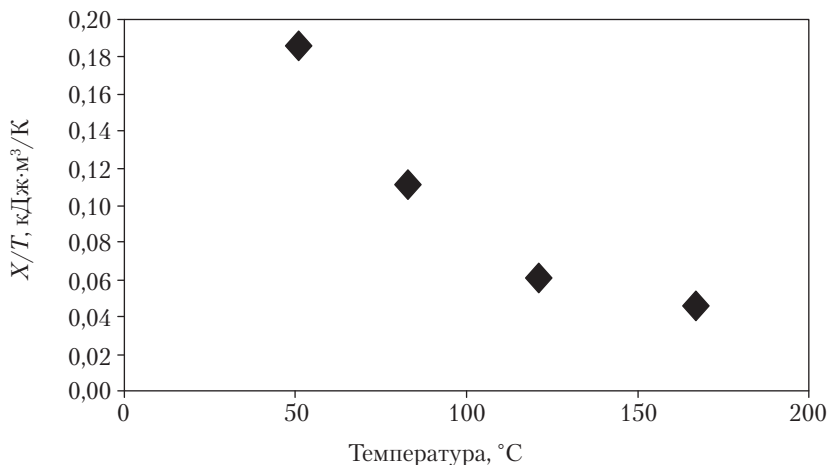


Рис. 8.1. Зависимость отношения силы взаимодействия и температуры  $X/T$  от  $T$  для смеси ПП и дейтерированного НРВ78¹; ВКТР

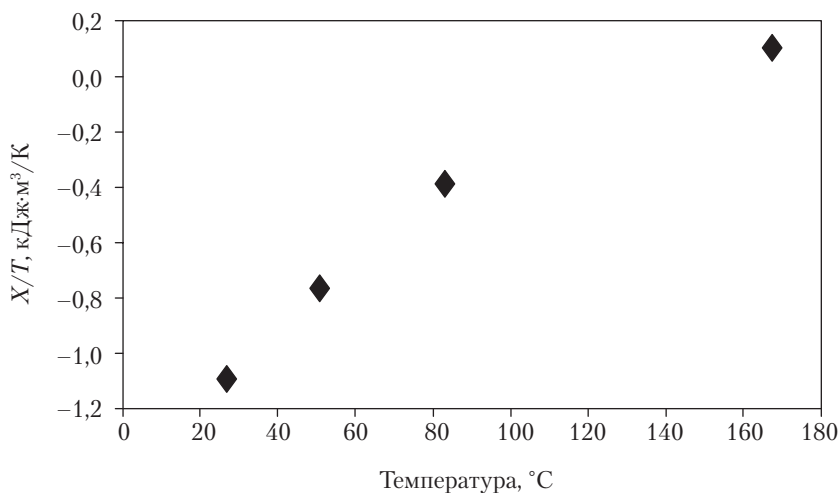


Рис. 8.2. Зависимость отношения силы взаимодействия и температуры  $X/T$  от  $T$  для смеси ПП и дейтерированного hhПП; НКТР

<sup>1</sup> Расшифровка аббревиатур здесь и в следующих рисунках приведена в табл. 8.1.

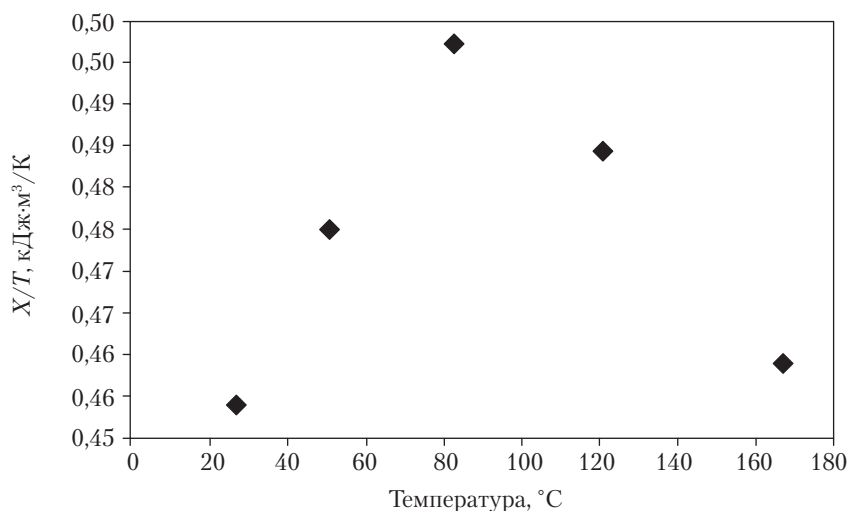


Рис. 8.3. Зависимость отношения силы взаимодействия и температуры  $X/T$  от  $T$  для смеси ПЕП и дейтерированного ПП; имеется максимум

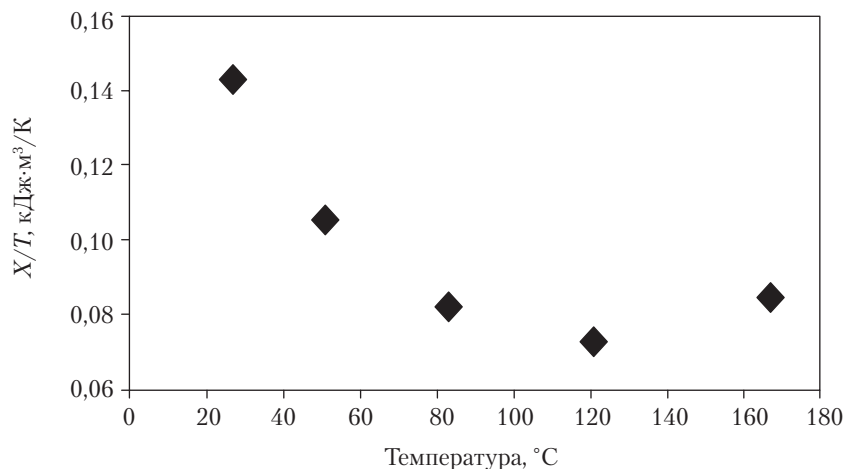


Рис. 8.4. Зависимость отношения силы взаимодействия и температуры,  $X/T$ , от  $T$  для смеси ПЕП и дейтерированного hhПП; имеется минимум.

Большая часть этих данных может быть обобщена в терминах параметров растворимости, о чем говорилось выше. То есть каждому из этих полиолефинов может быть отнесен параметр растворимости, полученный из данных МУРН с использованием уравнения (8.4). Конкретные величины при данной температуре можно определить на основе информации о влиянии дейтерирования и из избыточных результатов измерения  $X$  для числа смесей большего, чем число имеющихся компонентов [18]. Приблизительно 80% этих смесей проявляют поведение регулярного

смешения, при котором измеренные величины плотности энергии взаимодействия равны таковым, рассчитанным из уравнения (8.4) на основе приписанных им параметров растворимости. Для этих смесей можно, используя параметры растворимости, приведенные в табл. 8.1, оценить  $X(T)$ , и используя эти оценки и молекулярные веса определить фазовое поведение (глава 2).

Таблица 8.1. Параметры относительной растворимости для ряда полиолефинов

Полимер	$\delta - \delta_{ref} [(Дж/см^3)^{1/2}]$			
	27 °C	83 °C	118 °C	167 °C
PE			1,60	1,48
EH07				1,40
HPB8			1,54	1,43
EB10			1,49	1,39
EP13			1,44	1,33
EH13			1,38	1,27
EB16			1,47	1,33
HPB17			1,37	1,30
EO22			1,38	1,28
EB22			1,32	1,23
HPB25			1,31	1,23
EB31			1,21	1,14
HPB32		1,28	1,22	1,15
EH37			1,09	1,05
HPB38	1,23	1,16	1,11	1,05
EH43			1,02	0,97
HPB52	1,01	0,95	0,91	0,86
EP53			1,00	0,95
PEP	0,92	0,90	0,89	0,88
hhPP	0,82	0,76	0,72	0,67
PEB	0,72	0,71	0,69	0,66
HPB66	0,73	0,69	0,66	0,62
HPB78	0,49	0,46	0,44	0,41
PP	0,22	0,25	0,26	0,25
HPB88	0,23	0,21	0,20	0,18
HPB97	0,00	0,00	0,00	0,00

Расшифровка сокращений: PE — полиэтилен; HPBx — гидрогенизованный полибутадиен, модель для сополимера этилен-бутен, x — %вес. бутена; EPx — сополимер этилен-пропилен; EBx — сополимер этилен-бутен; EHx — сополимер этиленгексен; EQx — сополимер этилен-октен; PEP — гидрогенизованный полиизопрен, модель для чередующегося сополимера этилен-пропилен; PEB — гидрогенизованный полиэтилбутадиен, модель для чередующегося сополимера этилен-бутен; hhPP — гидрогенизованный поли-2,3-диметилбутадиен, модель для полипропилена типа «голова-к-голове»; PP — гидрогенизованный поли-3-метил-1,3-пентадиен, модель для полипропилена типа «голова-к-хвосту».

Все величины представлены в виде отношений к опорному полимеру HPB97; все данные из [20] и [27].

Две другие широко распространенные схемы организации данных по взаиморастворимости смесей не подходят для полиолефинов. Значительная часть объема данных включает полиолефины, которые, фактически, являются сополимерами этилена и  $\alpha$ -олефина. Эти полиолефины включают как реальные сополимеры из двух полиолефинов [27], так и «модельные», полученные насыщением полидиенов со смешанной микроструктурой [10]. Например, модельные этилен-бутеновые сополимеры могут быть приготовлены путем насыщения полибутадиенов с различным виниловым содержанием. Имеющийся набор данных по взаиморастворимости смесей этиленовых сополимеров дает возможность прямой проверки положений теории статистических сополимеров (ТСС) [54–58]. Мы обнаружили, что ТСС неприменима (по крайней мере, количественно) для этих полимеров [16]. Схемы группового вклада для оценки параметров растворимости также неудовлетворительны [59]. Простым примером этого может служить тот факт, что ПП «голова-к-хвосту» и ПП «голова-к-голове» имеют весьма разные параметры растворимости и поведение при смешении [20]. Дополнительное подтверждение этого предоставляют данные по сополимерам этилена и  $\alpha$ -олефинов [27]. Для сомономеров пропилена, бутена, гексена и октена  $\delta$  зависит только от весовой фракции сомономера — результат, несовместимый с любой формулировкой групповых вкладов.

Возможно, что более интересными являются случаи, при которых полиолефины смешиваются нерегулярно. Наиболее неожиданны случаи, в которых наблюдаются отрицательные значения  $X$  — результат, наблюдаемый в различных смесях, включающих в себя ПИБ [17] или ПП [21] в качестве одного из компонентов. Отрицательные  $X$  (то есть чистое притяжение) имеют место несмотря на неполярную природу компонентов и широко распространенное убеждение, что в этих случаях возможно исключительно отталкивание (то есть положительные  $X$ ). Степень нерегулярности в таких смесях можно выразить через различие сил взаимодействия между наблюдаемыми и ожидаемыми значениями исходя из величин параметров растворимости:

$$X_{irr} = X - (\delta_1 - \delta_2)^2. \quad (8.8)$$

Величины  $X_{irr}$  для некоторых смесей приведены в табл. 8.2. Смесь ПП-НРВ78 смешивается регулярным образом, причем  $X_{irr}$  равен нулю с точностью до ошибки эксперимента при всех температурах. Отметим, что  $X_{irr}$  может по-разному зависеть от температуры, и эта зависимость не будет коррелировать явным образом с тем, как  $X$  изменяется с  $T$ . Также отметим, что величина  $X_{irr}$  отрицательна и иногда очень велика в большинстве случаев нерегулярности.

## IV. Интерпретация

Доступность большого количества данных по смесям полиолефинов привлекла внимание нескольких теоретиков. Швейцер и Курро с сотр. [60–64] использовали формулировку *PRISM*; Фредриксон, Лю и Бэйтс [65, 66] развили тео-



рию смешения на основе рассмотрения конфигурационной энтропии, а Фрид с сотр. [67–71] применили теорию решеточных кластеров для изучения геометрических аспектов взаиморастворимости полиолефинов. Кроме того, Липсон и Леттмер-Штратман [72] адаптировали формализм Борна–Грина–Ивона для полиолефиновых жидкостей, а Маранас с сотр. [73, 74] использовали метод молекулярной динамики для понимания микроскопических аспектов когезионной энергии и ее связи с локальной укладкой. Мы здесь даем не столько подробное описание этих работ, сколько некоторые из полученных результатов, вопросы, которые, по-прежнему, требуют ответа, и то, что в настоящее время представляется наиболее адекватной оценкой факторов, управляющих смешением в полиолефиновых смесях.

Таблица 8.2. Примеры нерегулярных вкладов в силу взаимодействия

Смесь	$T (^{\circ}\text{C})$	$X$ (Дж/см <sup>3</sup> )	$(\delta_1 - \delta_2)^2$ (Дж/см <sup>3</sup> )	$X_{irr}$ (Дж/см <sup>3</sup> )
PP-HPB78	51	0,0643	0,0676	–0,0033
	83	0,0457	0,0441	0,0016
	121	0,0300	0,0324	–0,0024
	167	0,0248	0,0256	–0,0008
PP-HPB97	27	0,1483	0,0484	0,0999
	51	0,1181	0,0484	0,0697
	83	0,0881	0,0625	0,0255
	121	0,0605	0,0676	–0,0071
PP-PEP	27	0,1038	0,4900	–0,3862
	52	0,1233	0,4761	–0,3528
	83	0,1475	0,4225	–0,2750
	121	0,1647	0,3969	–0,2322
PP-hhPP	167	0,1772	0,3969	–0,2197
	27	0,0883	0,3600	–0,2717
	51	0,0780	0,3249	–0,2469
	83	0,0690	0,2601	–0,1911
hhPP-PEP	121	0,0634	0,2116	–0,1482
	27	0,0285	0,0100	0,0185
	51	0,0187	0,0144	0,0043
	83	0,0110	0,0196	–0,0086
	121	0,0134	0,0289	–0,0155
	167	0,0229	0,0441	–0,0212

Расшифровка сокращений: HPBx — гидрогенизованный полибутadiен, модель для сополимера этилен-бутен, x — %вес. бутена; PEP — гидрогенизованный полиизопрен, модель для чередующегося сополимера этилен-пропилен; hhPP — гидрогенизованный поли-2,3-диметилбутadiен, модель для полипропилена типа «голова-к-голове»; PP — гидрогенизованный поли-3-метил-1,3-пентадиен, модель для полипропилена типа «голова-к-хвосту».

Все данные из [21].

## А. Регулярные смеси

Первый действительно неожиданный результат, который заслуживает рассмотрения, это тот, что столь большое количество смесей образуется путем регулярного смешения, то есть в соответствии с формализмом параметров растворения (см. уравнение (8.4)). Регулярное смешение означает, что энергия взаимодействия между двумя компонентами задается геометрическим средним энергий взаимодействия чистых компонентов [35], и этот принцип, который должен работать для всех полимеров, требует исключительно точного соответствия закону геометрического среднего. Во-первых, следует отметить, что плотность энергии когезии для молекулярных жидкостей, как полимерных, так и неполимерных, лежит в области между 300 и 500 Дж/см<sup>3</sup>. Для мономерных жидкостей  $V$  около 100 г/моль, и величина  $X$  в критической точке близка к 50 Дж/см<sup>3</sup>. Основываясь на этих числах, легко показать, что даже приблизительное согласие с законом геометрического среднего приведет к разумному соответствию уравнению (8.4). Однако для полимеров, представляющих практический интерес,  $M$  составляет примерно 10<sup>5</sup> г/моль, критическая величина  $X$  всего лишь около 0,05 Дж/см<sup>3</sup>, и даже небольшое отступление от закона геометрического среднего приведет к очень сильной нерегулярности смешения. Тем не менее 80% исследованных нами полиолефиновых смесей подчиняются уравнению (8.4) достаточно точно.

Другая впечатляющая черта регулярности — это отличная корреляция между параметром растворимости полиолефина и размером его цепи. Эта особенность показана на рис. 8.5, где построена зависимость параметра относительной растворимости от длины укладки  $p$  для ряда полиолефинов. Длина упаковки — это объем, занимаемый цепью, поделенный на квадрат радиуса инерции  $R_g$  [75]:

$$p = \frac{M}{6R_g^2 p N_a} \quad (8.9)$$

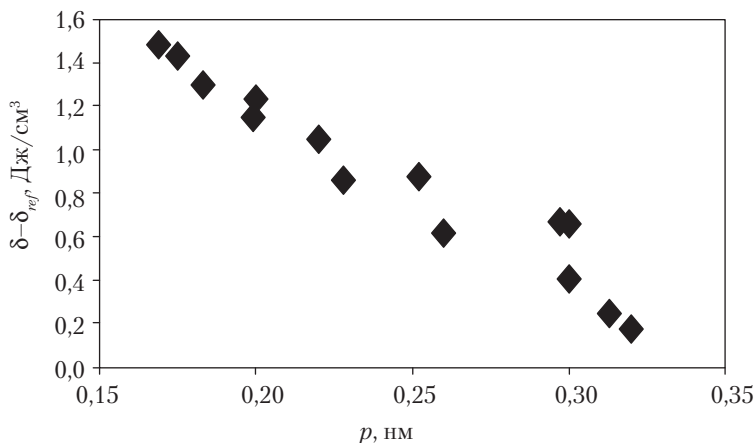


Рис. 8.5. Зависимость параметра растворимости  $\delta$  от длины упаковки  $p$  для нескольких полиолефинов при 167 °С

Можно считать длину упаковки мерой «толщины» цепи. Полиэтилен имеет большую длину упаковки по сравнению со многими другими полимерами потому, что он имеет большой (для своего молекулярного веса или молекулярного объема) радиус  $R_g$ . Полипропилен имеет более высокую  $p$ , и при увеличении боковой цепи  $p$  растет. На рис. 8.5 видно, что параметр растворимости полиолефина (и, следовательно, плотность его энергии когезии) возрастает при уменьшении  $p$ . Причина этой корреляции становится понятной, если рассмотреть баланс внутри- и межмолекулярных энергий этих полимеров. Почти все полиолефины имеют близкие плотности при данных температуре и давлении, так что численная плотность не относящихся к межатомным связям, ван-дер-ваальсовых взаимодействий одинакова. Полимер с малой величиной  $p$  будет иметь большой  $R_g$ , и, следовательно, будет иметь место перекрывание с большим числом соседних цепей, чем в полимере с большой  $p$ . Таким образом, хотя общая плотность не связанных межатомной связью взаимодействий одинакова для всех полимеров, относительно большая их часть может быть межмолекулярными для полимеров с малой  $p$ , что ведет к большей энергии когезии. Швейцер и Сингх [60] объяснили эту ситуацию в терминах теории *PRISM*.

Тот факт, что параметры растворимости полиолефинов коррелируют с длиной упаковки, означает, что они коррелируют также с другими мерами длины цепи, например, с длиной статистического сегмента  $l$ . В самом деле, Фредриксон, Лю и Бэйтс [65, 66] разработали теорию смешения, идея которой заключалась в том, что несовпадение величин  $l$  компонентов ведет к потере конфигурационной энтропии при смешении. Эта теория дает иное объяснение взаиморастворимости полиолефинов, чем теория, основанная на рассмотрении параметров растворимости, которая, по крайней мере, на концептуальном уровне, подчеркивает роль локальных энтальпийных вкладов в свободную энергию смешения. Как различить энтропийный и энтальпийный вклады во взаимодействия, управляющие взаиморастворимостью [76]? Имеется несколько достаточно убедительных свидетельств того, что энтальпийный вклад доминирует в случае полиолефиновых смесей:

- Зависимость  $(\delta - \delta_{ref})_{SANS}$  от структуры разветвлений для полиолефинов почти параллельна зависимости  $\Pi_{CED}$ , измеренной для низкомолекулярных углеводородов [20]. Например, если мы рассматриваем данные по когезионной энергии для серии алканов  $C_8$  или параметры растворимости, полученные методом МУРН для соответствующих полимеров, то очевидно, что нормальные, линейные молекулы обладают самыми высокими  $\Pi_{CED}$  и  $(\delta - \delta_{ref})_{SANS}$ , и что чем более длинным и частым является ветвление, тем ниже будут эти величины. Даже эффекты, связанные с деталями архитектуры разветвлений, например, большее количество молекул с метильными группами на соседних, а не на чередующихся углеродах, воспроизводятся аналоговыми  $C_8$ . Алканы  $C_8$  не обладают характеристиками конфигурационной энтропии, присущими полимерам, так что различие между обеими группами скорее всего связано с энтальпийными эффектами.
- Компьютерное моделирование, проведенное Маранасом с сотр. [73], привело к результату  $(\delta - \delta_{ref})_{CED}/(\delta - \delta_{ref})_{PVT} = 0,87$  для полимерного ряда,

что находится в блестящем согласии с экспериментальным значением  $(\delta - \delta_{ref})_{CED}/(\delta - \delta_{ref})_{PVT} = 0,85$ . Это убедительно показывает, что  $(\delta - \delta_{ref})_{CED} = (\delta - \delta_{ref})_{PVT}$  — то есть, взаимодействия преимущественно энтальпийные.

- Объяснение того, что дейтерирование также влияет на взаиморастворимость, также связано с энтальпией. Бэйт и Уигнолл заметили, что замещение дейтерием изменяет поляризуемость молекулы или повторяющейся единицы и, таким образом, воздействует на когезионную энергию [77, 78]. Их основанная на энтальпийных эффектах модель количественно объясняет влияние дейтерирования на силу взаимодействия, так что в этом случае нет необходимости привлекать аргументы конфигурационной энтропии.

## Б. Нерегулярные смеси

Почти все взаиморастворимые полиолефиновые смеси, которые смешиваются регулярным образом, проявляют интересную особенность, а именно то, что, по крайней мере, один компонент оказывается гомополимером. (Чередующиеся сополимеры ПЭП и ПЭБ относят к гомополимерам, потому что они имеют единственную повторяющуюся единицу.) Более того, вероятность нерегулярности следует любопытной тенденции. Большинство полиолефинов, изученных к настоящему времени, являются статистическими сополимерами, будучи либо продуктами сополимеризации, либо полученными насыщением двойных связей полидиена со смешанной микроструктурой, и, почти без исключения, все смеси сополимер–сополимер смешиваются регулярным образом. Напротив, смеси гомополимер–гомополимер — вновь, почти без исключений — смешиваются нерегулярно. Регулярность в строении скелета полиолефинов, по-видимому, влечет нерегулярность при смешении; справедлива и обратная тенденция.

Природа нерегулярности смешения в полиолефиновых смесях также удивительна и не поддается простым объяснениям. Так, нерегулярные смеси часто имеют более широкий диапазон взаиморастворимости, чем это предсказывается на основании параметров растворимости:  $X_{irr}$  отрицателен, и иногда настолько, что отрицателен сам коэффициент  $X$  [17, 22]. Отрицательные значения  $X$  противоречат распространенным представлениям о взаимодействии неполярных компонентов [35]. Эффекты уравнивания состояния, связанные с различиями в свободных объемах компонентов, и главные источники нерегулярности в полимерных растворах [79] могут давать только положительные величины  $X_{irr}$  в диапазоне слабых взаимодействий, что относится к полимерным смесям. С другой стороны, Сингх и Швейцер [62] недавно показали, что в рамках теории *PRISM* изменения в локальной укладке при смешении могут привести как к положительным, так и отрицательным величинам  $X_{irr}$ . Также было предположено, что изменения в локальной укладке могут реально вести к наблюдаемой картине нерегулярностей полиолефиновых смесей [74].

Предположение о том, что локальная укладка и картина нерегулярностей каким-то образом связаны между собой, возникло на основании данных компьютерного моделирования функции радиально-парного распределения  $g(r)$  — общепринятой мере ближнего порядка в жидкостях [80]. Было обнаружено, что ближний порядок

сильно варьируется в различных олефиновых гомополимерах, и величины  $X_{irr}$  для их смесей хорошо коррелирует со степенью различия локальной укладки между компонентами. Слабо положительные  $X_{irr}$  связаны с близостью степени ближнего порядка, но переход через  $X_{irr} = 0$  и к сильно отрицательным  $X_{irr}$  характерен для компонентов с большим различием ближнего порядка. Объяснение, которое предлагалось для этого поведения, было основано на предположении о том, как локальная укладка цепей может изменяться при смешении. Так, цепь из нескольких группировок должна удовлетворять определенному распределению локальных конформаций, определяемому, в первую очередь, ее внутримолекулярной энергетикой, которая задает ряд локальных конфигураций, допускающих совместную укладку, и удовлетворяющих ограничениям заполнения пространства при плотном жидком состоянии.

При смешении двух гомополимеров с подобными локальными структурами выбор геометрии локальной укладки мало изменяется; доминируют изменения в когезионной энергии и свободном объеме, а  $X_{irr}$  равен нулю или слабо положительный. Однако если компоненты имеют различные локальные структуры, то смешение увеличивает диапазон возможных локальных конфигураций, которые могут обеспечить более эффективное пространственное заполнение, и возникает возможность отрицательных  $X_{irr}$  с большими абсолютными значениями. Различие в локальных структурах может также вести к менее эффективной укладке и большим положительным  $X_{irr}$ . Невозможно измерить эту величину непосредственно методом МУРН, поскольку этим методом  $X$  может быть найден только для однофазной смеси. *A priori* неясно, приведет ли различие в локальной укладке к положительному или отрицательному  $X_{irr}$ , но разумно ожидать, что в некоторых случаях величина  $X_{irr}$  будет отрицательной. Тот же умозрительный критерий предполагает, что статистические сополимеры, будучи уже структурно более разнообразными, чем гомополимеры, должны относительно мало получать от расширения диапазона возможных укладок, которое возникает при смешении. Таким образом, если изменение в свободном объеме невелико, можно ожидать, что пары сополимер–сополимер будут смешиваться регулярно, что и наблюдается. Смесии гомополимер–сополимер могут образовываться по любому пути, в зависимости от баланса эффектов изменения свободного объема и расширения способов укладки.

Представленный аргумент, очевидно, весьма умозрительный. Что необходимо, так это метод, который позволит получать экспериментальные данные о том, как укладываются полимерные цепи в расплаве. Широкоугольное рентгеновское рассеяние может предоставить определенную косвенную информацию об укладке посредством определения общей функции парного распределения  $[g(r)]_{total}$ . Лондоно с сотр. [81] изучили таким способом несколько полиолефинов и обнаружили безусловные различия между различными образцами. Недавно [82] выполненное сравнение экспериментально полученной  $[g(r)]_{total}$  с  $[g(r)]_{total}$ , найденной с помощью эквивалентно-атомного моделирования, показало замечательное согласие. К сожалению,  $[g(r)]_{total}$  для полимеров определяется, в основном, внутримолекулярными вкладами, в результате чего детали  $[g(r)]_{inter}$  остаются в тени. В принципе, прямое определение  $[g(r)]_{inter}$  с помощью рассеяния нейтронов в широких углах возможно

как в чистом расплаве, так и во взаиморастворимых смесях при использовании дейтерирования компонентов. Это очень громоздкий метод, и его практическая польза еще должна быть доказана.

## V. Практическое применение

Широкий набор полиолефиновых смесей находит промышленное применение в виде как гомогенных, так и многофазных материалов. Способность конкретной смеси хорошо работать в данном применении зависит от того, был ли расплав фазово-разделенным. С помощью приведенных выше данных можно показать, что многие промышленные смеси находятся при используемых молекулярных весах и составах вблизи границы раздела фаз. В этом последнем разделе мы покажем на двух взятых из литературы примерах, как можно предсказать взаиморастворимость в полиолефиновых смесях, основываясь на данных по параметрам растворимости.

Бенсасон с сотр. [83] изучали смеси этилен-октенового сополимера (ЭО), содержащего 14,6 %моль октена, и имеющих индекс расплава (ИР) 0,5 с тремя сополимерами ЭО с более высокой кристалличностью. Все эти сополимеры имеют ИР 1,0; содержание октена 8,5, 5,3 и 3,3 %моль соответственно. Можно взять параметры растворимости из табл. 8.1 для оценки интенсивности взаимодействия в этих смесях ЭО, а затем использовать уравнение (8.3) и соотношения между ИР и молекулярным весом для сополимеров ЭО для того, чтобы определить, будут ли эти смеси взаиморастворимы при температуре плавления. Эта процедура показывает, что только при 8,5% ЭО будет взаиморастворим в расплаве с 14,6% ЭО. Смеси двух других сополимеров с высокооктеновым сополимером, по предсказанию, взаимонерастворимы. Это предсказание в точности соответствует тому, что наблюдали Бенсасон с сотр. [83], используя термический и механический анализы смесей. Данные по параметрам растворимости также хорошо работают для описания и предсказания фазового поведения многих смесей, содержащих этиленовые сополимеры. Многие сополимеры класса ЛПЭНП и ЛПЭВП, либо вследствие того, что они содержат много компонентов из-за специального смешения, либо вследствие применения многоячеистых катализаторов, находятся на границе фаз или около нее.

Во втором примере участвуют смеси ПП с различными сополимерами этилена либо с бутеном (ЭБ), либо с гексеном (ЭГ). Ямагучи с сотр. [84–87] исследовали реологические и механические свойства некоторых из этих смесей, и обнаружили замечательные различия в зависимости от содержания сомономеров. Основываясь на концепциях параметров растворимости и регулярного смешения, которые были описаны выше, мы предсказываем, что сополимеры ЭБ требуют, по меньшей мере, 58 %моль бутена, чтобы быть взаиморастворимыми с ПП (при  $M$  порядка  $10^5$  г/моль), а сополимеры ЭГ — не менее 47 %моль гексена. Это предсказание хорошо согласуется с наблюдениями Ямагучи, в которых ЭБ с 45% бутена был взаимонерастворимым с ПП, но 62 %-ный ЭБ смешивался с ним.

Многие из изученных нами ПП смесей демонстрировали эффекты нерегулярного смешения [21], и, возможно, нерегулярность также играет свою роль во втором примере. Однако оба примера ясно показывают, что концепция регулярного смешения в сочетании с надежными сведениями о том, как эта концепция соотносится с архитектурой полимеров, может обеспечить полезное руководство для предсказания взаиморастворимости полиолефинов.

## VI. Заключение

За последние 10 лет достигнут значительный прогресс в области полиолефиновых смесей — как в части накопления данных, так и в многообразии новых полиолефиновых смесей; кроме того, была создана фундаментальная основа для понимания источников их взаиморастворимости. Главным моментом, определяющим взаиморастворимость полиолефиновых смесей, по-видимому, является то, каким способом цепи укладываются относительно друг друга — этот процесс определяет силу ван-дер-ваальсовых взаимодействий между молекулами. Подход, основанный на параметрах растворимости, оказывается способным к предсказанию взаиморастворимости в огромном большинстве случаев, и поэтому он может быть плодотворным при создании новых материалов на основе полиолефинов. Для смесей, которые ведут себя нерегулярным образом, должна проводиться дальнейшая работа по выяснению причин такого поведения. Определенное понимание на микроскопическом уровне было получено с помощью компьютерного моделирования и рассеяния в широких углах [73, 74, 81, 82]. Эта работа, безусловно, будет продолжена, но дальнейшее понимание также может быть достигнуто путем измерений зависимости смешения от давления [88]. Знание того, как архитектура цепи управляет смешением, и знание когезионных свойств полиолефинов также должно способствовать лучшему представлению о полимерных смесях вообще.

## VII. Литература

1. B. Crist and M.J. Hill, *J. Polym. Sci.—Phys.*, 35, 2329 (1997).
2. G.D. Wignall, H.R. Child, and R.J. Samuels, *Polymer*, 23, 957 (1982).
3. F.C. Stehling and G.D. Wignall, *Preprints of ACS Division of Polymer Chemistry*, 24, 211 (1983).
4. D.J. Lohse, *Polym. Eng. & Sci.*, 26, 1500 (1986).
5. J.C. Nicholson, T.M. Finerman, and B. Crist, *Polymer*, 31, 2287 (1990).
6. J. Rhee and B. Crist, *Macromolecules*, 24, 5663 (1991).
7. J. Rhee and B. Crist, *J. Chem. Phys.*, 98, 4174 (1993).
8. J. Rhee and B. Crist, *J. Polym. Sci.—Phys.*, 32, 159 (1994).
9. A. Nesarikar, B. Crist, and A. Davidovich, *J. Polym. Sci.—Phys.*, 32, 641 (1994).
10. N.P. Balsara, L.J. Fetters, N. Hadjichristidis, D.J. Lohse, C.C. Han, W.W. Graessley, and R. Krishnamoorti, *Macromolecules*, 25, 6137 (1992).



11. W.W. Graessley, R. Krishnamoorti, N.P. Balsara, D.J. Lohse, D.N. Schulz, and J.A. Sissano, *Macromolecules*, 26, 1137 (1993).
12. R. Krishnamoorti, W.W. Graessley, N.P. Balsara, and D.J. Lohse, *J. Chem. Phys.*, 100, 3894 (1994).
13. N.P. Balsara, D.J. Lohse, W.W. Graessley, and R. Krishnamoorti, *J. Chem. Phys.*, 100, 3905 (1994).
14. W.W. Graessley, R. Krishnamoorti, N.P. Balsara, L.J. Fetters, D.J. Lohse, D.N. Schulz, and J.A. Sissano, *Macromolecules*, 27, 2574 (1994).
15. R. Krishnamoorti, W.W. Graessley, N.P. Balsara, and D.J. Lohse, *Macromolecules*, 27, 3073 (1994).
16. W.W. Graessley, R. Krishnamoorti, N.P. Balsara, R.J. Butera, L.J. Fetters, D.J. Lohse, D.N. Schulz, and J.A. Sissano, *Macromolecules*, 27, 3896 (1994).
17. R. Krishnamoorti, W.W. Graessley, L.J. Fetters, R.T. Garner, and D.J. Lohse, *Macromolecules*, 28, 1252 (1995).
18. W.W. Graessley, R. Krishnamoorti, G.C. Reichart, N.P. Balsara, L.J. Fetters, and D.J. Lohse, *Macromolecules*, 28, 1260 (1995).
19. G.C. Reichart, R.A. Register, W.W. Graessley, R. Krishnamoorti, and D.J. Lohse, *Macromolecules*, 28, 8862 (1995).
20. R. Krishnamoorti, W.W. Graessley, G.T. Dee, D.J. Walsh, L.J. Fetters, and D.J. Lohse, *Macromolecules*, 29, 367 (1996).
21. G.C. Reichart, W.W. Graessley, R.A. Register, R. Krishnamoorti, and D.J. Lohse, *Macromolecules*, 30, 3036 (1997).
22. G.C. Reichart, W.W. Graessley, R.A. Register, R. Krishnamoorti, and D.J. Lohse, *Macromolecules*, 30, 3363 (1997).
23. R.G. Alamo, J.D. Londono, L. Mandelkern, F.C. Stehling, and G.D. Wignall, *Macromolecules*, 27, 411 (1994).
24. C. Schipp, M.J. Hill, P.J. Barham, V.M. Cloke, J.S. Higgins, and L. Oiarzabal, *Polymer*, 37, 2291 (1996).
25. R.G. Alamo, W.W. Graessley, R. Krishnamoorti, D.J. Lohse, J.D. Londono, L. Mandelkern, F.C. Stehling, and G.D. Wignall, *Macromolecules*, 30, 561 (1997).
26. M.M. Agamalian, R.G. Alamo, J.D. Londono, L. Mandelkern, S. Spooner, F.C. Stehling, and G.D. Wignall, *MRS Symp. Proceedings*, 461, 205 (1997).
27. G.C. Reichart, W.W. Graessley, R.A. Register, and D.J. Lohse, *Macromolecules*, 31, 7886 (1998).
28. F.S. Bates, A. Kumar, and M.F. Schulz, *J. Polym. Sci.-Phys.*, 33, 1423 (1995).
29. P.A. Weimann, T.D. Jones, M.A. Hillmyer, F.S. Bates, J.D. Londono, Y. Melnichenko, G.D. Wignall, and K. Almdal, *Macromolecules*, 30, 3650 (1997).
30. M.L. Huggins, *J. Chem. Phys.*, 9, 440 (1941).
31. P.J. Flory, *J. Chem. Phys.*, 9, 660 (1941).
32. A.J. Staverman, *Recl. Trav. Chim.*, 60, 640 (1941).
33. D.R. Paul, J.W. Barlow, and H. Keskkula, *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, 12, 399 (1988).
34. J.-L. Lin and R.-J. Roe, *Macromolecules*, 20, 2168 (1987).
35. J.H. Hildebrand and R.L. Scott, *The Solubility of Non-Electrolytes*, 3rd Ed., Van Nostrand-Reinhold, Princeton, NJ, 1950; reprinted Dover Press, New York, 1964.



36. J.S. Higgins and H.C. Benoit, *Polymers and Neutron Scattering*, Clarendon Press, Oxford, 1994.
37. B. Hammouda, *Adv. Polym. Sci.*, 106, 87 (1993).
38. U. Steiner, J. Klein, and L.J. Fetters, *Phys. Rev. Lett.*, 72, 1498 (1994).
39. F. Scheffold, E. Eiser, A. Budkowski, U. Steiner, J. Klein, and L.J. Fetters, *J. Chem. Phys.*, 104, 8786 (1996).
40. The shape of the composition profile in the interfacial region can also be used to determine the interfacial tension [38].
41. Notable exceptions are blends involving PIB, the unusually high density of which leads to good refractive index contrast with other polyolefins [17].
42. T. Kyu, S. Hu, and R.S. Stein, *J. Polym. Sci.—Phys.*, 25, 89 (1987).
43. M. Ree, T. Kyu, and R.S. Stein, *J. Polym. Sci.—Phys.*, 25, 105 (1987).
44. H.H. Song, E.Q. Wu, B. Chu, M. Satkowski, M. Ree, R.S. Stein, and J.C. Phillips, *Macromolecules*, 23, 2380 (1990).
45. N. Inaba, K. Sato, S. Suzuki, and T. Hashimoto, *Macromolecules*, 19, 1690 (1986).
46. N. Inaba, T. Yamada, S. Suzuki, and T. Hashimoto, *Macromolecules*, 21, 407 (1988).
47. C.-Y. Chen, W.M.Z.W. Yunus, H.-W. Chiu, and T. Kyu, *Polymer*, 38, 4433 (1997).
48. The general effect of deuteration is to lower the cohesive energy and the solubility parameter [77, 78]. We have used this characteristic to determine not only the absolute value of the solubility-parameter difference, but also its sign [11, 14].
49. G. Allen, G. Gee, and G.J. Wilson, *Polymer*, 1, 456 (1960); G. Allen, G. Gee, D. Man-garaj, D. Sims, and G.J. Wilson, *Polymer*, 1, 467 (1960); G. Allen, D. Sims, and G.J. Wilson, *Polymer*, 2, 375 (1961).
50. R.-D. Maier, R. Thomann, J. Kessler, R. Mulhaupt, and B. Rudolf, *J. Polym. Sci.—Phys.*, 35, 1135 (1997).
51. D.J. Lohse, L.J. Fetters, M.J. Doyle, H.-C. Wang, and C. Kow, *Macromolecules*, 26, 3444 (1993).
52. K. Sakurai, W.J. MacKnight, D.J. Lohse, D.N. Schulz, J.A. Sissano, W. Wedler, and H.H. Winter, *Polymer*, 37, 5159 (1996).
53. N.P. Balsara, "Thermodynamics of Polymer Blends," in *Physical Properties of Polymers Handbook*, J.E. Mark (ed.), AIP Press, Woodbury, NY, 1996.
54. R.L. Scott, *J. Polym. Sci.*, 9, 423 (1952).
55. S. Krause, A.L. Smith, and M.G. Duden, *J. Chem. Phys.*, 43, 2144 (1965).
56. G. ten Brinke, F.E. Karasz, and W.J. MacKnight, *Macromolecules*, 16, 1827 (1983).
57. R.P. Kambour, J.T. Bendler, and R.C. Bopp, *Macromolecules*, 16, 753 (1983).
58. D.R. Paul and J.W. Barlow, *Polymer*, 25, 487 (1984).
59. M.M. Coleman, J.F. Graf, and P.C. Painter, *Specific Interactions and the Miscibility of Polymer Blends*, Technomic, Lancaster, PA, 1991.
60. K.S. Schweizer and C. Singh, *Macromolecules*, 28, 2063 (1995).
61. C. Singh and K.S. Schweizer, *J. Chem. Phys.*, 103, 5814 (1995).
62. C. Singh and K.S. Schweizer, *Macromolecules*, 30, 1490 (1997); C. Singh and K.S. Schweizer, *Macromolecules*, 28, 8692 (1995).
63. K.S. Schweizer and J.G. Curro, *Adv. Chem. Phys.*, 98, 1 (1997).
64. J.J. Rajasekaran, J.G. Curro, and J.D. Honeycutt, *Macromolecules*, 28, 6843 (1995).

65. F.S. Bates and G.H. Fredrickson, *Macromolecules*, 27, 1065 (1994).
66. G.H. Fredrickson, A.J. Liu, and F.S. Bates, *Macromolecules*, 27, 2503 (1994).
67. K.F. Freed and J. Dudowicz, *Macromolecules*, 29, 625 (1996).
68. J. Dudowicz and K.F. Freed, *Macromolecules*, 29, 8960 (1996).
69. J. Dudowicz and K.F. Freed, *Macromolecules*, 30, 5506 (1997).
70. K.W. Foreman and K.F. Freed, *Macromolecules*, 30, 7279 (1997).
71. K.W. Foreman and K.F. Freed, *J. Chem. Phys.*, 106, 7422 (1997).
72. J.E.G. Lipson and J. Leuttmer-Strathmann, *Preprints of ACS Division of Polymeric Materials: Science and Engineering*, 78, 70 (1998).
73. J.K. Maranas, M. Mondello, G.S. Grest, S.K. Kumar, P.G. Debenedetti, and W.W. Graessley, *Macromolecules*, 31, 6991 (1998).
74. J.K. Maranas, S.K. Kumar, P.G. Debenedetti, W.W. Graessley, M. Mondello, and G.S. Grest, *Macromolecules*, 31, 6998 (1998).
75. T.A. Witten, S.T. Milner, and Z.-G. Wang, «Theory of Stress Distribution in Block Copolymer Microdomains», in *Multiphase Macromolecular Systems*, B.M. Culbertson (ed.), Plenum, New York, 1989.
76. Since the solubility parameters for different polyolefins decrease with temperature at different rates (see Table 8.1), the difference between any two parameters — and, thus,  $X$  — can have any sort of dependence on  $T$ , simply due to enthalpic interactions. It is thus not possible to separate enthalpic and entropic contributions to  $X$  simply from its temperature dependence.
77. F.S. Bates, G.D. Wignall, and W.C. Koehler, *Phys. Rev. Lett.*, 55, 2425 (1985).
78. F.S. Bates, L.J. Fetters, and G.D. Wignall, *Macromolecules*, 21, 1086 (1988).
79. P.J. Flory, *Disc. Farad. Soc.*, 49, 7 (1970).
80. J.P. Hansen and I.R. McDonald, *The Theory of Single Liquids*, 2d ed., Academic Press, Orlando, FL, 1986.
81. J.D. Londono, A. Habenschuss, J.G. Curro, and J.J. Rajasekaran, *J. Polym. Sci. –Phys.*, 34, 3055 (1996).
82. J.D. Londono, J.K. Maranas, M. Mondello, A. Habenschuss, G.S. Grest, W.W. Graessley and S.K. Kumar, *J. Polym. Sci. –Phys.*, 36, 3001 (1998).
83. S. Bensason, S. Nazarenko, S. Chum, A. Hiltner, and E. Baer, *Polymer*, 38, 3513 (1997).
84. M. Yamaguchi, H. Miyata, and K.-H. Nitta, *J. Appl. Polym. Sci.*, 62, 87 (1996).
85. M. Yamaguchi, K.-H. Nitta, H. Miyata, and T. Masuda, *J. Appl. Polym. Sci.*, 63, 467 (1997).
86. M. Yamaguchi, H. Miyata, and K.-H. Nitta, *J. Polym. Sci. Phys.*, 35, 953 (1997).
87. K.-H. Nitta, K. Okamoto, and M. Yamaguchi, *Polymer*, 39, 53 (1998).
88. M. Rabeony, D.J. Lohse, R.T. Garner, S.J. Han, W.W. Graessley, and K.B. Migler, *Macromolecules*, 31, 6511 (1998).

# 9. Применение методов микроскопии для описания фазовой структуры

С.И. Хоббс, В.Х. Уоткинс

## I. Введение

Полимерные смеси заметно различаются по морфологической сложности. Наиболее простые полимерные смеси — это, обычно, двухфазные системы, состоящие из каучукового эластификатора, помещенного в термопластичную матрицу. Более сложные продукты могут содержать несколько полимеров, многочисленные агенты, повышающие ударопрочность или способствующие совместимости (такие как сополимеры), и множество наполнителей, пигментов и других добавок. Небольшие вариации в размере и расположении этих компонентов могут вести к значительным изменениям физических свойств и эстетического вида смеси. Микроскопия очень хорошо подходит для определения этих микроструктурных вариаций. Исторически микроструктурные исследования были преимущественно качественными, направленными, в первую очередь, на идентификацию и описание различных внутренних фаз. Позже возникла потребность в количественной оценке структурных параметров в целях более точного определения влияния состава и предыстории переработки на макроскопические свойства и внешний вид материала.

Имеется много факторов, влияющих на качество и результат любого микроскопического исследования полимерных смесей. Некоторые из них очевидны — например, правильное приготовление образцов и выбор подходящего метода наблюдения (или комбинации методов). Другие — менее значимые; к ним относится распознавание артефактов, оценка различных количественных методов и фундаментальное понимание реологического, гидродинамического и механического поведения полимеров. Эта информация и способность объединить ее с наблюдениями, выполненными с помощью микроскопа, возвышают микроскопию над множеством рутинных описательных методов и превращают ее в мощный инструмент решения сложных задач.

Большинство промышленных полимерных смесей имеют ряд общих черт: неизменно получают смешением в расплаве; обычно формируются в изделия путем экструзии или литья под давлением; к изделиям, в свою очередь, предъявляются требования соответствия определенным внешним и/или механическим стандартам. Эти общие черты стимулируют систематическое повторение ряда проблем, которые рассматриваются во множестве микроскопических исследованиях: Каково предназначение различных компонентов? Насколько хорошо они диспергированы? Как осуществляется само по себе разделение компонентов? Как структура изменится при переработке? Как функциональные свойства зависят от микроструктуры?

В этой главе мы, прежде всего, познакомим читателя с некоторыми приемами, разработанными для качественного и количественного описания полимерных смесей с помощью микроскопии. Обсуждение будет сконцентрировано на трех основных проблемах: визуализация фаз, измерение размера диспергированных фаз и оценка качества дисперсии. В последнем разделе мы рассмотрим некоторые практические вопросы, с которыми обычно сталкивается исследователь, работающий с полимерными смесями, включая краткое описание соответствующей феноменологии и методов отбора образцов, а также методов микроскопии, которые применялись для решения этих задач.

## II. Основные методы

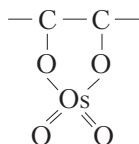
### A. Визуализация фаз

Первостепенная задача в любом микроскопическом исследовании — обеспечить необходимый контраст между изучаемыми фазами. Иногда этот контраст возникает естественным путем из-за различия в показателях преломления, химического состава или характеристик срезов. Однако чаще его приходится усиливать окрашиванием, травлением или экстракцией. Количество известных способов подготовки велико; в литературе имеется несколько обстоятельных обзоров [1–5]. В рамках настоящего обсуждения мы сфокусируем наше внимание на тех методах, которые наиболее успешно применялись в полимерах, подвергнутых литью под давлением. Читатели, интересующиеся другими системами, такими как каучуки или волокна, могут полнее ознакомиться с ними в цитируемых источниках.

**1. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ).** Окрашивание остается наиболее широко используемым методом усиления контраста в ПЭМ. Среди всех доступных окрашивающих средств два средства стали столь значимыми, что требуют особого рассмотрения: это тетроксид осмия  $\text{OsO}_4$ <sup>1</sup> и тетроксид рутения  $\text{RuO}_4$ <sup>1</sup>. Хотя и являясь химически близкими, окрашивание осмием и рутением весьма различно по характеру и применению.

<sup>1</sup> Хотя из содержания этой главы выпадает обсуждение безопасности лабораторной практики, читателю следует помнить о том, что красящие вещества на основе тяжелых металлов являются высокотоксичными и, в некоторых случаях, высоколетучими. К мерам предосторожности относится необходимость работы в вытяжном шкафу и применение защитной одежды.

$\text{OsO}_4$  первоначально применялся для окрашивания ненасыщенных каучуков [6–8]. Он имеет специфическую реакцию с двойными связями с образованием осмиевокислого эфира в форме:



Поскольку химикалий усиливает реагирующую подложку и легко диффундирует через большинство полимерных матриц<sup>2</sup> [9], образцы обычно перед приготовлением срезов подвергаются действию паров или водного или органического раствора красящего вещества [10].

Однако обычно полезно сначала подготовить поверхность блока, чтобы получить гладкую поверхность среза и максимально увеличить число срезов, которые можно успешно снять с окрашенной области. В нашей лаборатории удовлетворительные результаты для многих систем были получены иммерсией образцов в 1%-ном водном растворе с вечера до утра. Захват красящего вещества может быть усилен повышением температуры до 60 °С. После извлечения из красящего раствора образцы тщательно промывались для удаления непрореагировавшего осмия. Все операции проводились в вытяжном шкафу. Окрашивание осмием успешно осуществлялось при обработке УПС (ударопрочный полистирол) и АБС (акрилонитрил-бутадиен-стирол) [11]; ПВХ (поливинилхлорида) модифицированного каучуком [12]; смеси ПП–ЭПДМ (этилен-пропилен-диенового мономера) [13]; эпоксидных систем [14] и множества других смесей, содержащих ненасыщенные компоненты.

Ниимони с сотр. [15] сообщали, что  $\text{OsO}_4$  реагирует в более ограниченной степени с такими функциональными группами, как  $\text{OH}$ ,  $\text{O}$  и  $\text{NH}_2$ , и они применяли осмий для дифференциации гидролизованного сополимера ПВХ от этиленвинилацетатного каучука, и дифференциации взаимопроникающей сетки полиуретан-мочевины от полиакрилата [15]. В тех случаях, когда ненасыщенные связи отсутствуют, осмиевое окрашивание может быть иногда использовано для усиления контраста путем преимущественного поглощения [16].

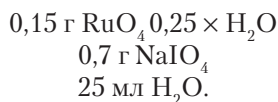
Имеется ряд публикаций, в которых традиционное осмиевое окрашивание было распространено на полимеры, которые обычно не реагируют с этим химическим веществом. Полиакрилатные каучуки, усиленные САН (сополимер стирол-акрилонитрил), окрашивались с применением первичной обработки образца в гидразине. Гидразин реагирует с эфиром акрилата с образованием гидразидов акриловой кислоты, которые могут окрашиваться  $\text{OsO}_4$  [17]. Подобная двухступенчатая процедура окрашивания, в которой окрашенная фаза создавалась скорее за счет селективного поглощения, чем за счет химической реакции, описана Сю с сотр. [18].

<sup>2</sup> Измеренная скорость диффузии в полистирол составила  $3\text{--}4\cdot 10^{-11} \text{ см}^2/\text{с}$ , что достаточно для проникновения на 0,4 мм в течение четырех дней [9].

В этом случае эпоксидные смеси, модифицированные акриловым каучуком, сначала в течение двух часов подвергались действию паров стирола при 25 °С, а затем окрашивались осмием. Происходило преимущественное поглощение стирола акриловым каучуком. Последующее комплексообразование стирола  $\text{OsO}_4$  окрашивало каучуковую фазу в темный цвет. При модификации таким способом олефиновые каучуки в ударопрочных смесях ПП эффективно окрашивались  $\text{OsO}_4$  после иммерсии в октадиене в течение примерно 3 часов [19]. Вновь, главным образом, преимущественное поглощение, а не химическая реакция было ответственным за селективность. Этот же метод применялся по отношению к смесям акрилового каучука [20]. Михлер показал, что окрашивание некоторых компонентов смесей может быть усилено предварительным  $\gamma$ -облучением образцов [21]. Очевидно, что эта экспозиция увеличивает количество свободных радикалов, которые, в первую очередь, реагируют с  $\text{OsO}_4$ . Хлорированный полиэтилен в смесях САН–ХПЭ был успешно окрашен таким способом. Михлер также показал, что фазовый контраст может быть получен в неокрашенных смесях несильным деформированием тонких срезов перед опытом.

Окрашивание рутением было впервые осуществлено независимо Витали и Монтани [22] и Трентом с сотр. [23, 24].  $\text{RuO}_4$  известен как сильный окислительный агент, реагирующий с полимерами, содержащими эфирные, спиртовые, ароматические или аминные группы [24, 25]. В качестве красящего вещества он намного менее избирателен, чем  $\text{OsO}_4$ , но более изменчив в том отношении, что он по-разному окрашивает большое число компонентов смесей, что делает его исключительно полезным при исследовании сложных систем. Ввиду того, что заранее очень трудно предсказать интенсивность окраски различных фаз, полезным является предварительное окрашивание и оценка результата для различных комбинаций в двухфазных системах перед тем, как применять окрашивание систем из трех и большего числа компонентов.

$\text{RuO}_4$  заметно менее стабилен, чем  $\text{OsO}_4$ , и он диффундирует через полимеры гораздо менее охотно. Поэтому использование свежеприготовленного окрашенного материала является обязательным для получения хороших результатов. Опыт показал, что оптимальной процедурой является генерация  $\text{RuO}_4$  *in situ* посредством реакции между  $\text{RuO}_2$  и периодатом натрия по следующей схеме:



Растворы, сохраняемые в закрытых сосудах из коричневого стекла, остаются активными в течение 2–5 дней в зависимости от того, насколько часто они используются. Образцы лучше окрашивать до приготовления срезов, чем после этой операции; в случае применения осмия это осуществляется экспозицией образца в парах над раствором в течение 10–60 с. Однако даже в тонких срезах окрашивание может быть ограничено внешней поверхностью образца. Обычно это не составляет проблемы, но в некоторых случаях могут возникать артефакты вследствие наложения

верхнего и нижнего окрашенных слоев (рис. 9.1). Возникающие при этом кольцевидные структуры можно ошибочно принять за третью фазу, окружающую диспергированные домены; кроме того, это может приводить к некоторой неточности при определении их размеров.

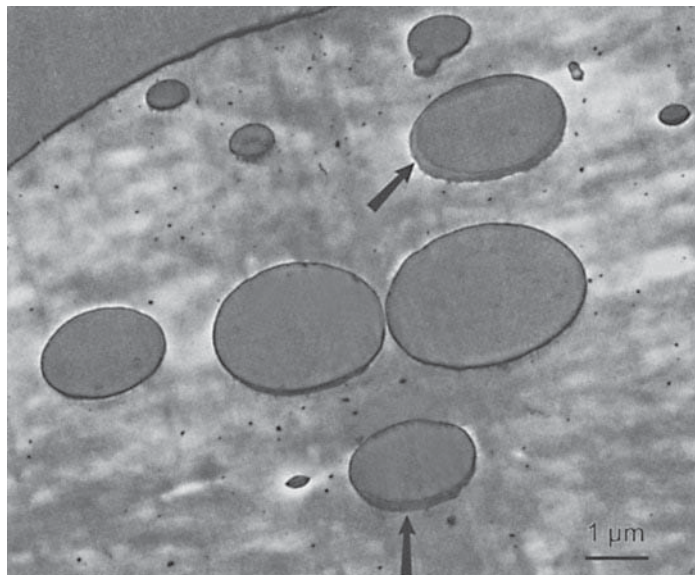


Рис. 9.1. ПЭМ фотография окрашенного тонкого среза полимерной смеси ПБТ-ПФО, демонстрирующая ложный «межфазный» слой (стрелки), образованный наложением окрашенных нижней и верхней поверхностей

Для ряда случаев (при выделении нескольких фаз) демонстрировался выигрыш в использовании окрашивания комбинацией осмия и рутения. Последовательное окрашивание применялось при исследовании смесей ударопрочного ПК (поликарбонат) с ПБТ (полибутилентерефталат) [26], УПС с АБС [27], и упрочненного ПФО (2,6-диметил-1,4-фениленоксид) с полиамидом [28]. При изучении смесей ПК-АБС, содержащих пигмент в виде газовой сажи, оказалось полезным исследовать последовательно окрашенный и неокрашенный образцы [29]. В первом случае бутадиен сначала окрашивается посредством обработки  $\text{OsO}_4$ . Затем фазы ПК и САН дифференцируются с помощью экспозиции  $\text{RuO}_4$ . Однако в этом процессе утрачивается контраст с сажой. Ее осаждение должно определяться наблюдением за неокрашенными областями. В следующем разделе этой главы будут приведены примеры фазовой сегрегации.

Некоторые другие методы усиления фазового контраста при изучении полимерных смесей методом ПЭМ использовались в меньшей степени. Было обнаружено, что трифторацетат ртути ( $\text{Hg}(\text{TFA})_2$ ) избирательно внедряется в ароматические кольца, имеющие электронно-донорные группы, такие как кислород. Это было



с успехом использовано для дифференциации ПФО в смесях с блок-сополимерами *Kraton* [30]. Образцы окрашивались путем иммерсии в 10 %-ном водном растворе в течение промежутка времени от 10 до 60 мин. Концентрации и времена экспозиции было необходимо ограничивать во избежание деструкции чувствительных полимеров, таких как ПК. Подобно действию  $\text{RuO}_4$ ,  $\text{Hg}(\text{TFA})_2$  вызывает в первую очередь поверхностное окрашивание и не увеличивает жесткость образца.

Фосфорновольфрамовая кислота (ФВК), которая, как известно, избирательно окрашивает аморфные области ряда кристаллических полимеров [31–33], применялась для получения контраста в ударопрочном нейлоне, содержащем *Kraton G* [34]. Удовлетворительные результаты были получены флотацией тонких срезов в водном растворе кислоты в течение 24 ч. Подобную процедуру применяли Коджима и Хосода [35] при окрашивании смесей ПП-нейлон для исследований методами ПЭМ и СЭМ.

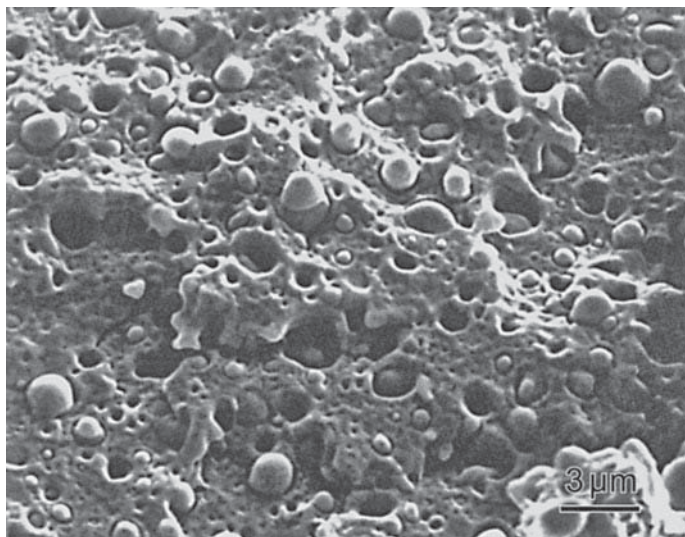
Томас и Тэлмон [36] показали, что можно формировать контраст в тонких, микротомных срезах смесей ПММА (полиметилметакрилат)–САН посредством прямого облучения электронным пучком. Во время экспозиции ПММА избирательно истончается за счет разрыва цепей, тогда как САН стабилизируется сшиванием. Кэмпф [37] показал, что микротомные срезы также избирательно истончаются химической обработкой. В этом исследовании фаза ПК в смесях ПК–САН преимущественно вытравливалась при экспозиции в триэтилаmine. В серии более трудоемких экспериментов Уильямс и Хадсон [38] получили, что размер и форма частиц каучука в УПС могут быть определены с помощью получения микротомного среза образца, обработки поверхности изопропанолом с целью вызвать набухание частиц, и последующего приготовления реплики. Разрешение каучуковых включений было довольно низким.

Для окрашивания полимерных образцов применялись и несколько других реагентов, включая йод [32, 39], хлорсульфоновую кислоту [31, 40] и сульфид серебра [41], но их использование было существенно ограничено исследованиями кристаллических гомополимеров и волокон. Частично это ограничение, возможно, связано с тем, что процедуры окрашивания часто бывают весьма агрессивными, и оказывают нежелательное воздействие на остальные компоненты.

**2. Сканирующая электронная микроскопия (СЭМ).** Большая глубина поля СЭМ делает ее идеально подходящей для исследований образцов с высокой степенью шероховатости поверхностного рельефа. Эта особенность в сочетании с простотой, с которой может быть приготовлена поверхность разрушения, привела к широкому использованию фрактографии для исследования внутреннего строения полимерных смесей. Наилучшие результаты были получены в тех случаях, когда внутренние фазы были плохо связаны, а матрица подвергалась хрупкому разрушению. При этих условиях возникают поверхности с набором различных несвязанных частиц и полостей, которые часто используются для грубой оценки адгезии и распределения частиц по размерам (рис. 9.2). Неопределенная природа процесса разрушения, большое число частиц, ушедших из плоскости разрушения, и слабая связь между визуальной картиной и межфазной адгезией ограничивают возможности



применения этой техники приготовления образцов для получения количественной информации о морфологии смесей, хотя она остается полезной для качественных сравнений. Микрофотографии, полученные таким способом, обсуждаются чаще других микрофотографий.



*Рис. 9.2.* Полученное СЭМ изображение поверхности разрушения смеси ПБТ-полиолефин, на котором видны частицы и каверны, возникшие в результате частичной потери связи с матрицей дисперсной полиолефиновой фазы

В большинстве случаев предпочтительно исследовать полированные или срезаные микротомом поверхности, которые относительно свободны от деформаций и позволяют получать более статистически адекватные образцы, используя преимущество уникальной способности СЭМ работать с большими объектами и в широком диапазоне увеличений. В раннем исследовании такого типа Бакнэлл с сотр. [42] обнаружили, что они могут использовать СЭМ для получения изображений высокого разрешения частиц каучука в УПС путем среза поверхности и травления ее в подходящем растворе хромовой, серной или фосфорной кислот. Модифицированный вариант этого метода был применен Холлом и Якоби [43] для определения различий в уровне прививки в образцах УПС через различия в стойкости к травлению. Фригард [44] использовал аналогичное сочетание микротомии и травления для изучения диспергированного каучука в АБС. Бакнэлл и Дринкуотер [45] успешно протравливали смеси АБС, предварительно разрушая образцы в жидком азоте. Травление хромовой кислотой также применялось для увеличения межфазного контраста в смесях полиолефинов [46]. Камаль с сотр. [47] использовали для избирательного травления смесей ПЭВП-наилон муравьиную кислоту. Хоббс [48] показал, что внутреннее строение диспергированных каучуков, содержащих окклюзии, может быть хорошо раз-

решено при приготовлении микротомных срезов образцов при низкой температуре без дальнейшей обработки. Контраст, по-видимому, возникает благодаря различиям в тепловом расширении каучуковой и стеклообразной фаз при нагревании образцов до комнатной температуры. Этот способ перспективен для исследований методом СЭМ насыщенных каучуковых дисперсий, которые плохо поддаются травлению.

Вместо кислотного травления для получения фазового контраста на срезах или полированных поверхностях можно применить растворители. Однако при использовании растворителей следует принимать серьезные меры предосторожности, чтобы избежать артефактов из-за набухания или возникновения индуцированных напряжением трещин в нерастворенной фазе, или постосаждения растворенного полимера на травленной поверхности. В целом, травление растворителем трудно контролировать, что ведет к полному удалению диспергированной фазы. Это может в некоторых случаях являться преимуществом, поскольку предоставляет возможность получить микрофотографии, пригодные для количественной оценки, о чем мы будем говорить ниже. Примеры применения растворителей включают использование хлороформа для травления смесей ПФО–ПБТ [49] и гексафторизо-пропанола для травления смесей ПП–ЭВОН (этиленвинилалкоголь) [47]. Диэтилентриамин (ДЭТА) оказался эффективным травителем для смесей, содержащих диспергированный поликарбонат. Растворитель и растворяет, и разрушает полимер, минимизируя тем самым проблему постосаждения. Поскольку амин растворяется в воде, определенное управление интенсивностью травления можно обеспечить растворением химикалия в воде. Трехкомпонентные смеси ПФО, ПК и ПБТ успешно протравливались водным раствором ДЭТА для подтверждения присутствия ПК на границе ПФО–ПБТ [50]. Травление ДЭТА применялось для выявления присутствия ПК в межламелярных областях сферолитов, закристаллизованных в смесях ПБТ–ПК с высоким содержанием ПБТ (рис. 9.3) [26]. В смесях ПБТ–ПК почти равного состава и с очень высокой дисперсностью, в которых наблюдается взаиморастворимость, травление ДЭТА может давать значительные артефакты.

Плазменное травление иногда обеспечивает лучший контроль ухода материала, чем химическое травление. Процедура плазменного травления менее непосредственная в том смысле, что часто трудно предсказать, какая фаза будет в большей степени вытравливаться, но этот вопрос легко решается на опыте. В целом акрилы и поликарбонаты более восприимчивы к воздействию плазмы. В нашей лаборатории многие смеси, включая ПК–АБС и нейлон–ПФО, были успешно протравлены в кислородной плазме при давлении 100 торр в течение времени от трех до семи минут [51, 52]. Поскольку при более длительном травлении на поверхности накапливаются артефакты и обломки, экспозиция образцов с тонкой морфологией должна быть короткой.

Если матрица растворима в большей степени, чем диспергированная фаза, то образец можно вместо травления экстрагировать. Этим методом были исследованы форма и размер частиц привитого полиолефина [53]. Если диспергированная фаза состоит из ненасыщенного каучука, который может быть восприимчив к набуханию и агломерации, то к экстрагирующему растворителю можно добавить осмий для упрочнения и стабилизации частиц [54]. Частицы каучука в УПС и АБС экстрагировались этим способом путем обработки полимеров циклогексаном, содер-

жащим  $\text{OsO}_4$ , с отделением нерастворимого каучука путем мягкого центрифугирования (рис. 9.4). В некоторых случаях результат экстракции может быть усилен повторным внедрением частиц в полимер, секционированием и просмотром образца с помощью ПЭМ. Эта процедура использовалась для изучения внешнего привитого слоя ПС на частицах каучука, удаленных с УПС (рис. 9.5) [55]. Привитый на поверхности полимер обычно невидим в матрице ПС.

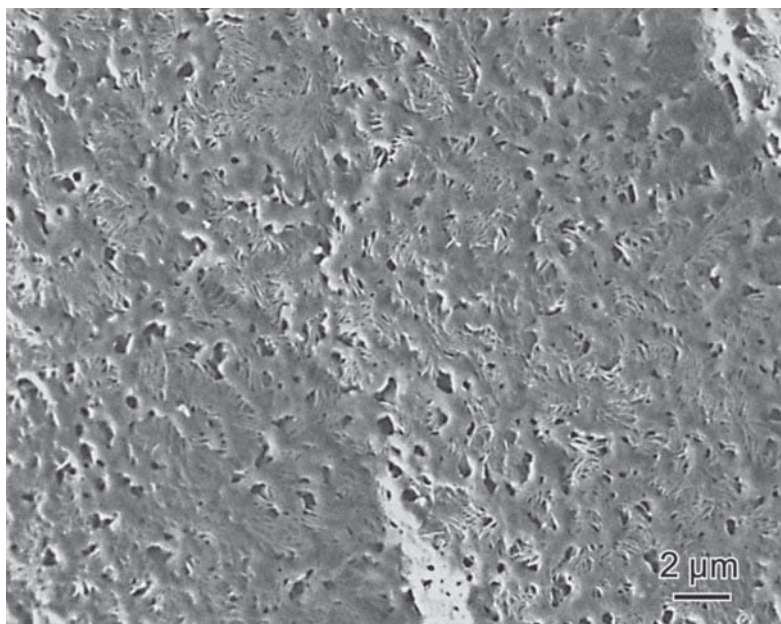


Рис. 9.3. Микрофотография СЭМ протравленной ДЭТА свободной поверхности перекристаллизованной смеси ПБТ-ПК, на которой видны ламеллярные пучки ПБТ, оставшиеся после удаления ПК

На момент написания этой главы было относительно мало публикаций, подтверждающих использование внутреннего химического контраста для дифференциации фаз полимерных смесей с помощью СЭМ, хотя такие микрофотографии могут быть очень полезными для количественных целей (см. следующий раздел). Отсутствие документированных данных связано с влиянием ряда факторов; одним из них является то, что при нормальном рабочем напряжении (10–30 кВ) контраст между фазами, имеющими различные составы, наиболее выражен на изображениях в обратном рассеянии (ОР), разрешение которых, в принципе, ниже, чем разрешение вторичных изображений (рис. 9.6). Другой фактор связан с тем, что даже при получении изображения в ОР различие атомных номеров в большинстве полимеров, состоящих преимущественно из углерода, водорода, кислорода и азота, столь мало, что возникает лишь небольшой контраст.

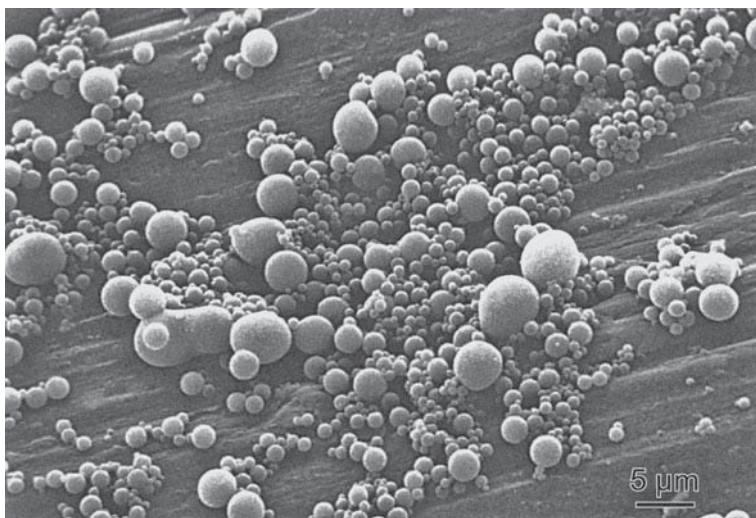


Рис. 9.4. Микрофотография СЭМ, на которой видны частицы полибутадиена, экстрагированные из УПС посредством растворения матрицы ПС в толуоле– $\text{OsO}_4$  с последующим центрифугированием

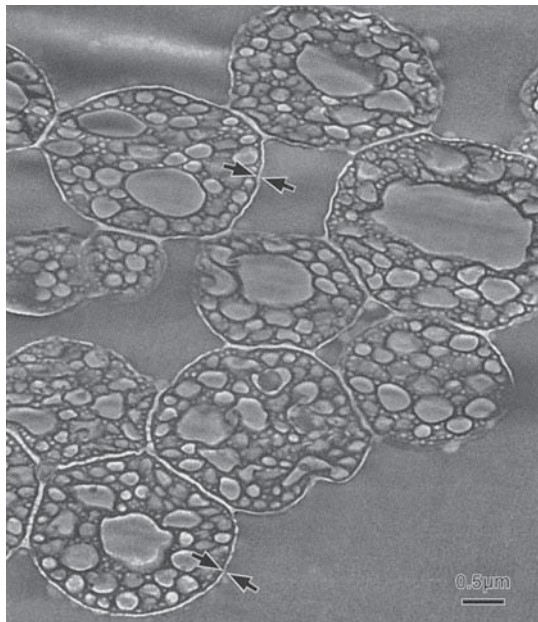


Рис. 9.5. Микрофотография ТЭМ частиц каучука, экстрагированных из УПС и помещенных в матрицу эпоксидной смолы и окрашенных  $\text{OsO}_4$ . Обратите внимание, что наружный привитый слой ПС (стрелки) невидим в исходном полимере



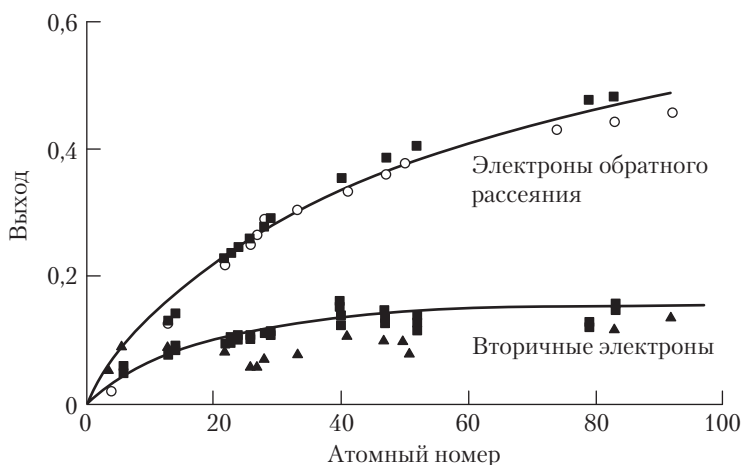


Рис. 9.6. График, демонстрирующий различие между вторичным и ОР уровнями эмиссии в зависимости от атомного номера [56–58]

Существует два общепринятых способа обойти проблему. Один заключается в том, чтобы работать при низких рабочих напряжениях, когда коэффициент выхода вторичных электронов  $\delta$  для большинства полимеров относительно высок (1 или более против 0,1–0,2 при 20 кВ). В этих условиях небольших изменений в химическом составе компонентов смеси достаточно, чтобы вызвать контраст во вторичном изображении. При напряжениях ниже ~1,5 кВ интенсивность эмиссии вторичных электронов сравнима с интенсивностью соударений электронов с образцом, и заряда не происходит. В результате можно использовать непокрытые образцы. Поскольку проникновение пучка и повреждение образца невелики, загрязнения не накапливаются на поверхности образца. Прогресс в конструировании микроскопов и источников электронов ( $\text{LaB}_6$ , полевая эмиссия) делает теперь возможным получение высококачественных изображений при указанных условиях. Берри [59] использовал СЭМ низкого напряжения для исследования морфологии ряда смесей, включая смеси ПЭК (полиэфиркарбонат)–ПФС (полифениленсульфид), САН–ПБТ и ПБТ–АБС.

Второй метод формирования химического контраста между компонентами смеси — это селективное окрашивание. Окрашивание с помощью осмия, ртути, фосфорновольфрамовой кислоты и брома применялось для дифференциации фаз в УППС [60], смесях ПС–ПБД (полибутадиен) [61], удароупрочненных каучуком эпоксидных смолах [62], смесях полифениленоксид–наилон [63], ПП–наилон, насыщенных и ненасыщенных каучуков и блок-сполимеров [31, 64]. В окрашенных образцах контраст во многих случаях бывает достаточно высок, чтобы можно было проводить исследования при обычных ускоряющих напряжениях (10–30 кВ), применяя образцы с покрытием и изображение, получаемое во вторичных электронах. Этот способ дает преимущество как по улучшению разрешения, так и по минимизации числа подповерхностных деталей, видимых на изображении [52]. Пример вли-

яния толщины и типа покрытия на различие в химическом контрасте между монобромированным 2,6-диметил-1,4-фениленоксидом и ПС показано на рис. 9.7. Как и можно было ожидать, контраст наибольший на изображении в ОР, но два полимера также различаются на вторичном изображении после наложения проводящего покрытия Au–Pd толщиной 400 Å.

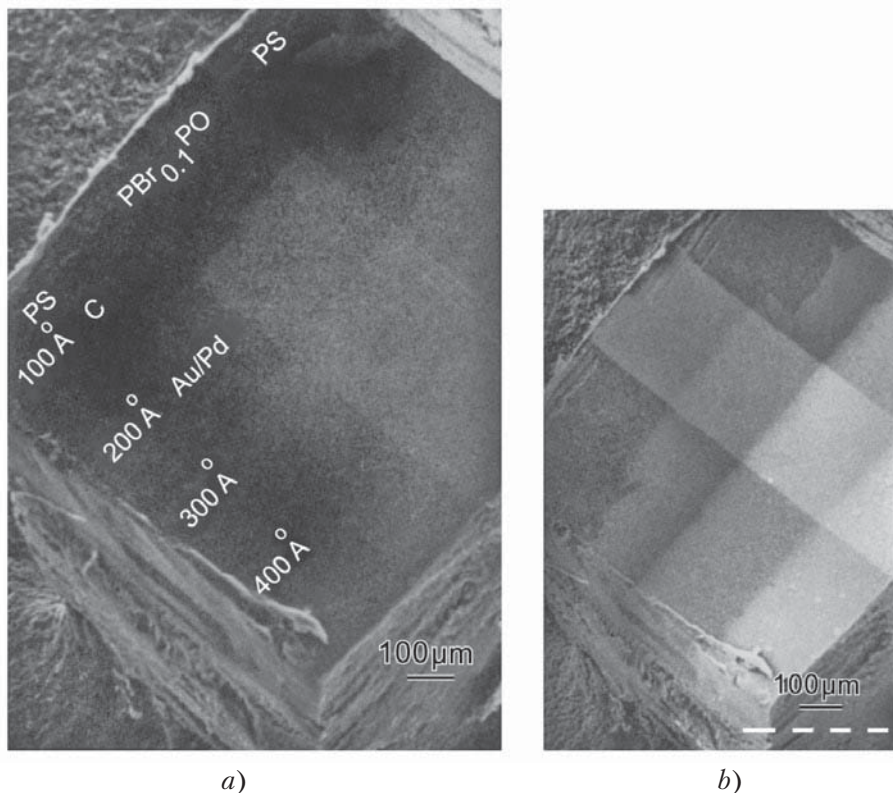


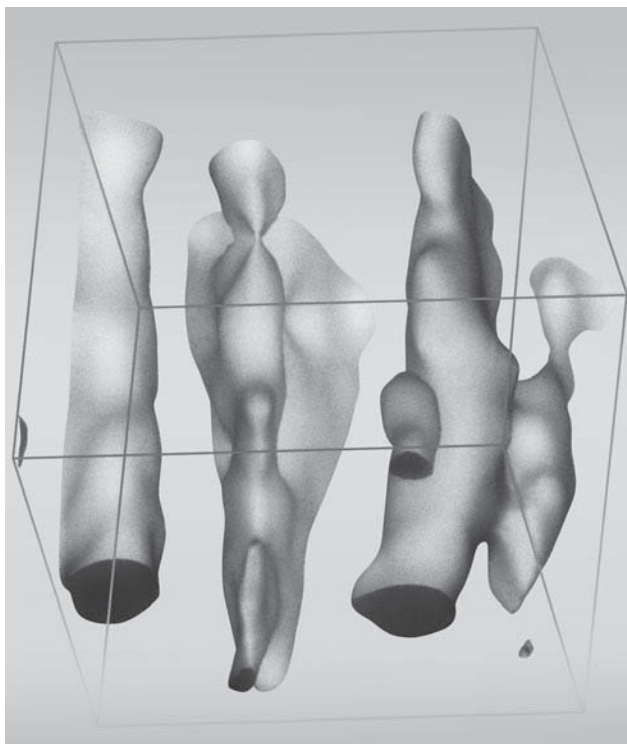
Рис. 9.7. Сравнение СЭМ изображений пленки ПС-Br-PPO, полученных во вторичных электронах (а) и при обратном рассеянии (б), демонстрирующее влияние типа и толщины покрытия на химический контраст

**3. Оптическая микроскопия (ОМ).** Применение ОМ для анализа полимерных смесей часто ограничено из-за малых размеров типичных диспергированных частиц. Поэтому многие исследователи чаще выбирают методы, обеспечивающие большее увеличение, такие как СЭМ и ТЭМ. Простота проведения оптических наблюдений остается значительным преимуществом ОМ, и при сочетании различных способов освещения иногда становится возможным получать информацию, недоступную для других методов. Общая процедура эксперимента включает подготовку тонких срезов исследуемой смеси и наблюдение образцов в пропу-

скании, используя фазово-контрастную оптику. Смеси *Kraton G* и ПС, которые плохо поддаются окрашиванию, были изучены с помощью этого метода [4]. Кавано и Ванг [65] применяли оптическую микроскопию для описания дисперсий ПЭ–ПС в полученных микротомом срезах толщиной 5 мкм с выделением ПС посредством окрашивания или экстрагирования толуолом. Хан с сотр. [66] использовали отражательную оптическую микроскопию для анализа смесей ПС–ПП, которые подвергались полировке и экстракции в толуоле. Другие исследователи применяли поляризационный оптический микроскоп для изучения смесей, содержащих кристаллические компоненты [67, 68]. Флуоресцентная микроскопия, реализуемая посредством использования УФ-источника света и подходящей оптики, показала себя полезной для выявления окисленных фаз и вариаций взаиморастворимости смесей [69, 70]. Избирательное легирование фаз флуоресцирующими молекулами, такими как антрацен и флуоресцеин, позволяет создать контраст между нефлуоресцирующими фазами. Этот метод с успехом применялся для анализа смесей ПВС (поливиниловый спирт)–ПВАц (поливинилацетат) [71].

Важным приложением для оптической микроскопии является исследование гетерофаз, таких как волокна, наполнители или пигменты, которые часто добавляются в смеси. Эти компоненты обычно видимы в отраженном или проходящем свете при использовании полированных или приготовленных с помощью микротом образцов. Поскольку в ОМ легко получить множество изображений при низком увеличении, объекты с высоким видимым отношением на поверхности могут быть изучены с определенной степенью доверия. В других конкретных случаях часто больший интерес вызывает однородность диспергирования, чем подробные сведения о морфологии частиц. В этих случаях ОМ предоставляет удобный метод для определения вариаций избыточно крупных или далеко отделенных областей. Эта проблема будет более подробно рассмотрена в следующем разделе, посвященном дисперсиям.

Недавний прогресс оптической микроскопии связан с конфокальной лазерной сканирующей микроскопией (*CLSM*) [72]. В этом методе образец сканируется с помощью точечного светового источника и точечного детектора, сфокусированных на определенную плотность внутри образца. Свет вне фокусной плоскости отбрасывается, что делает возможным получение четкого изображения каждой «оптической плоскости». Фокусируя по серии таких плоскостей, можно определить трехмерное строение материала. Верхоогт с сотр. [73] применили этот метод для исследования морфологии смесей сополимера стиролэтилен–бутиленстирол (СЭБС) с полиэфирэфиром. Работая с увеличением примерно  $\times 1000$ , авторы сумели получить изображения двух фаз до глубины 50 мкм. Можно было наблюдать морфологию обеих непрерывно-сопряженных фаз в зависимости от состава. Путем применения видеолент и программ обработки изображений удалось построить трехмерные реконструкции микроструктуры смеси (рис. 9.8). С помощью этого метода был исследован также ряд других полимерных систем, включая смеси ПС–БСК (бутадиенстирольный каучук), ПСУ–ПА (полиамид) и ПС–ПИ (полиизопрен) [74].



*Рис. 9.8.* Трехмерная реконструкция морфологии смеси 20/80 СЭБС–полиэфирэфир, полученная с помощью конфокальной лазерной микроскопии [73]

## **Б. Размер диспергированных фаз**

Одним из наиболее распространенных приложений микроскопии является анализ полимерных смесей для измерения размера диспергированной(ых) фазы(фаз). Этот предмет стал представлять особый интерес в металлургии и биологии с начала XX века и ему посвящены обстоятельные обзоры [75, 76]. Недавние достижения в технике обработки изображений во многом устранили утомительные процедуры, связанные с этими измерениями, но проблема правильной стереологической интерпретации изображений по-прежнему актуальна. К некоторым из этих вопросов обращался Русс [77]. В этом разделе мы рассмотрим некоторые характерные черты дисперсий полимерных смесей, оптимальные способы приготовления образцов для анализа размеров и некоторые имеющиеся методики представления и интерпретации результатов.

В хорошо перемешанных полимерных смесях диспергированная фаза обычно демонстрирует логарифмически нормальное поведение [78]. То есть график наблюда-



емой частоты появления от логарифма радиуса или диаметра дает нормальное распределение. Характер распределения не проявляет существенных изменений при изменениях в межфазной энергии или химического совмещения (образование сополимера), хотя могут возникать значительные изменения в среднем размере частиц. Макоско с сотр. [79–81] показали, что для двухкомпонентных смесей конечное распределение по размерам достигается очень быстро в областях интенсивного сдвига аппарата смешения в расплаве. Тем не менее во многих устройствах смешения расплавов не все полимеры могут иметь одинаковую предысторию сдвига; поэтому могут возникать би- и мультимодальные распределения. Дисперсии могут затем изменяться за счет реагломерации при последующей переработке, в особенности в тех случаях, когда смесь не стабилизирована сшиванием или межфазными реакциями. Отклонения от нормального логарифмического распределения могут также вызываться эффектами сегрегации, когда деформационно-стойкий компонент сегрегируется в диспергированной, но неравномерно распределенной фазе; например, домены, содержащие эти включения, становятся более устойчивыми к дроблению, чем те, которые не содержат включений. По мере того как наиболее жесткие домены подвергаются сдвигу, такие процессы, как истечение вершины (рис. 9.9) могут способствовать увеличению популяции мелких частиц, создавая дисбаланс в полном распределении по размерам.

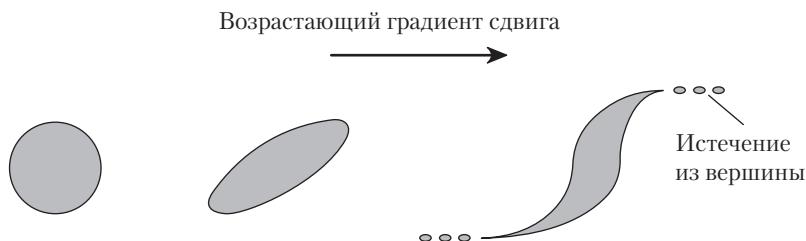


Рис. 9.9. Схематическая диаграмма, показывающая деформацию и истечение из вершины в диспергированной капле в условиях большого градиента сдвига

Широкие или сложные распределения по размерам диспергированных фаз представляют аналитическую неопределенность ввиду трудностей правильного измерения «хвостов» больших и малых частиц; поэтому часто необходимо использовать не единственный микроскопический метод (например, оптическую микроскопию и СЭМ или/и СЭМ и ПЭМ), чтобы получить статистически значимые результаты. До известной степени выбор методики зависит от конкретной задачи. Физические свойства, такие как пластичность, могут значительно деградировать из-за нескольких агломератов, присутствующих в приемлемой, в остальном, дисперсии, тогда как другие характеристики, например цвет или «чернота»<sup>3</sup>, могут быть чувствительны к «мелкой» части распределения частиц по размерам.

<sup>3</sup> «Чернота» — термин, используемый для оценки глубины или интенсивности черного цвета в окрашенном или пигментированном изделии.

Наиболее полное описание размеров дисперсной фазы содержится в гистограмме частотного распределения или кумулятивной частотной диаграмме. В представлении этого типа фракция частиц в нескольких равномерно разделенных размерных интервалах строится как функция размера. Часто оказывается полезным построить независимые графики, основанные на численных долях и весовых долях частиц в каждой группе. Численные доли дают наиболее полную информацию о частицах на конце малых величин кривой распределения, тогда как весовая доля подчеркивает вклад крупных частиц. Численные сравнения для различных образцов можно легко рассчитать посредством подсчета соответствующих среднечисленных и средневесовых размеров как

$$d_{\text{avg}} = \frac{\sum_{i=1}^n n_i d_i}{N}; \quad (9.1)$$

$$d_{\text{avg}} = \sum_{i=1}^n w_i d_i, \quad (9.2)$$

где  $d_i$  — диаметр  $i$ -го гистограммного разбиения;  $n_i$  — число частиц в разбиении  $i$ ;  $w_i$  — объемная (весовая) доля в этом разбиении.

Изменения формы распределения часто наиболее хорошо видны, если построить суммарные данные по размеру частиц, используя ось вероятности. В графиках такого типа гауссово распределение выглядит как прямая линия, среднечисленный размер частиц лежит на уровне 50%, а квадратичное отклонение изменяется в обратной зависимости от наклона. При уменьшении ширины распределения наклон становится более крутым. Отклонения от гауссового поведения вводят в графики кривизну, тогда как би- и мультимодальные распределения дают графики с областями прямых отрезков с различными наклонами.

Как говорилось в начале этого раздела, количественная обработка изображений претерпела революционные изменения с приходом техники цифровой регистрации и обработки изображений. В результате традиционные методы измерения размеров диспергированных частиц, такие как статистический подсчет и пересечения хорд [82, 83], были, в основном, заменены относительно более дешевой компьютерной обработкой изображений. Чтобы воспользоваться возможностями последней, необходимо просканировать изображение в компьютер. Это сравнительно простой процесс в случае СЭМ, где процедура сканирования является неотъемлемой частью метода, и он лишь немного более сложен в оптической микроскопии, где легко можно установить ТВ-камеру с памятью кадров. Хотя подобными камерами можно оборудовать также приборы ТЭМ, стоимость такой модернизации, как правило, очень высока, и часто проще получать традиционные микрофотографии и конвертировать их в цифровые изображения с помощью электронного сканера.

Размеры частиц можно определять только на бинарных изображениях, на которых детали, представляющие интерес, отделены от общего фона. Приготовление таких изображений на основе обычных черно-белых фотографий — это одновременно искусство и наука, и, как правило, это составляет наиболее сложную часть анализа. Детали, которые легко выделяются глазом, часто трудно преобразовать в приемлемый бинарный формат, поскольку единственным различием, которое распознает

компьютер, является различие в интенсивности (то есть в уровне серого). Опыт показывает, что целесообразно готовить образцы таким образом, чтобы уже на начальном изображении присутствовал максимальный возможный контраст, вместо того, чтобы пытаться вручную или с помощью электроники довести малопримемлемое изображение до уровня, пригодного для бинаризации. Бинаризация обычных микрофотографий СЭМ с большой долей поверхностного рельефа известна своей сложностью даже в тех случаях, когда интересные для исследователя детали легко выделяются глазом. Эти трудности иногда удается смягчить с помощью окрашивания (рис. 9.10).

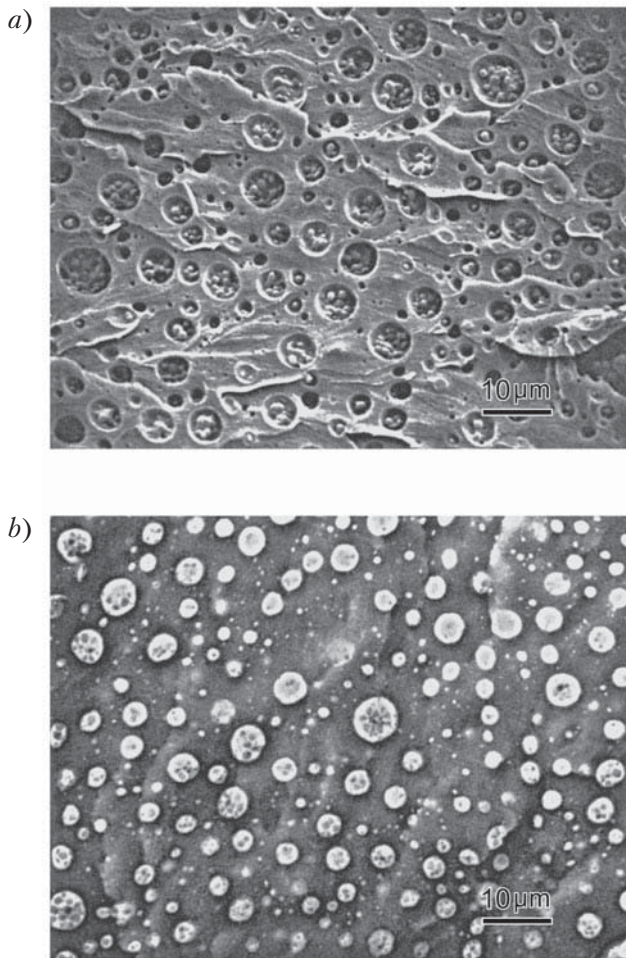


Рис. 9.10. *a* — Фотография СЭМ поверхности разрушения упрочненной каучуком эпоксидной смолы и изображение; *b* — СЭМ ОР той же области после окрашивания  $\text{OsO}_4$ . Обратите внимание на улучшенный контраст серого между каучуком и смолой на втором изображении [62]

В большинстве случаев те способы приготовления образцов, в которых создаются плоские поверхности (то есть микротомия и полирование) и дают заметные различия светлого-темного между целевыми деталями с одновременной минимизацией контрастов другого типа, удобны для проведения измерений размеров (см. предыдущий раздел). В СЭМ и ПЭМ это, обычно, лучше всего достигается окрашиванием. Однако травленные поверхности, полученные микротомом или в результате разрыва образца можно успешно использовать для количественной обработки, если диспергированная фаза полностью растворена и оставляет хорошо выявляемые кратеры в сохраненной матрице (рис. 9.11) [49, 84]. В оптическом микроскопе фотографии, полученные в проходящем свете и имеющие темные включения, уже бинаризованы. Если целевой объект прозрачен, как, например, диспергированная полимерная фаза или стеклянные волокна, иногда полезно металлизировать полированную или полученную микротомом поверхность и наблюдать ее в отраженном свете темного поля. Небольшие различия в поверхностном рельефе часто делают диспергированный компонент блестящим на темном фоне. С изображениями, которые принципиально трудно бинаризовать с помощью стандартного программного обеспечения, иногда проще работать, трассируя целевые детали на майларовой пленке, помещенной на микрофотографию. Эта процедура реально менее трудоемкая, чем кажется на первый взгляд, и ее преимущество заключается в очень высокой способности выделения объектов, присущей человеку. Результат трассировки можно быстро отсканировать и бинаризовать.

После того как получено адекватное изображение, можно легко выполнить бинаризацию и размерные измерения с помощью имеющихся программ. Все методы обработки, о которых говорилось выше, дают двумерные срезы распределения по размерам, и необходимо внести поправку на сечение не по диаметру, чтобы воспроизвести соответствующее трехмерное распределение. Эта проблема недавно привлекла большое внимание в металлургии, и для осуществления конверсии было предложено несколько цифровых методов [74]. Метод Шварца–Салтыкова, который нашел широкое применение, выбран здесь для примера [85, 86]. В этом анализе подсчитывается число частиц  $(N_A)_i$  с диаметрами, попадающими в одинаковые интервалы; число интервалов может быть до 15. Затем соответствующие числа объемов  $(N_V)_i$  рассчитываются как

$$(N_V)_j = \frac{1}{\Delta} [\alpha(N_A)_i - \alpha_{i+1}(N_A)_{i+1} - \alpha_{i+2}(N_A)_{i+2} - \dots - \alpha_k(N_A)_k], \quad (9.3)$$

где  $i$  изменяется от  $j$  до  $k$ ;  $\Delta$  — отношение максимального диаметра  $D_{max}$  к числу групп  $k$ ; коэффициенты  $\alpha_i$  — табулированные величины, полученные расчетом вероятности того, что произвольная плоскость пересечет сферы различных диаметров, чтобы дать круговые сечения определенного диаметра.

В основе построения уравнения (9.3) лежат допущения о том, что распределение может быть представлено не непрерывной функцией, что частицы имеют сферическую форму, и что наибольшая обнаруженная частица разрезана по диаметру. Применения метода в случаях, когда эти допущения не выполнены, могут привести

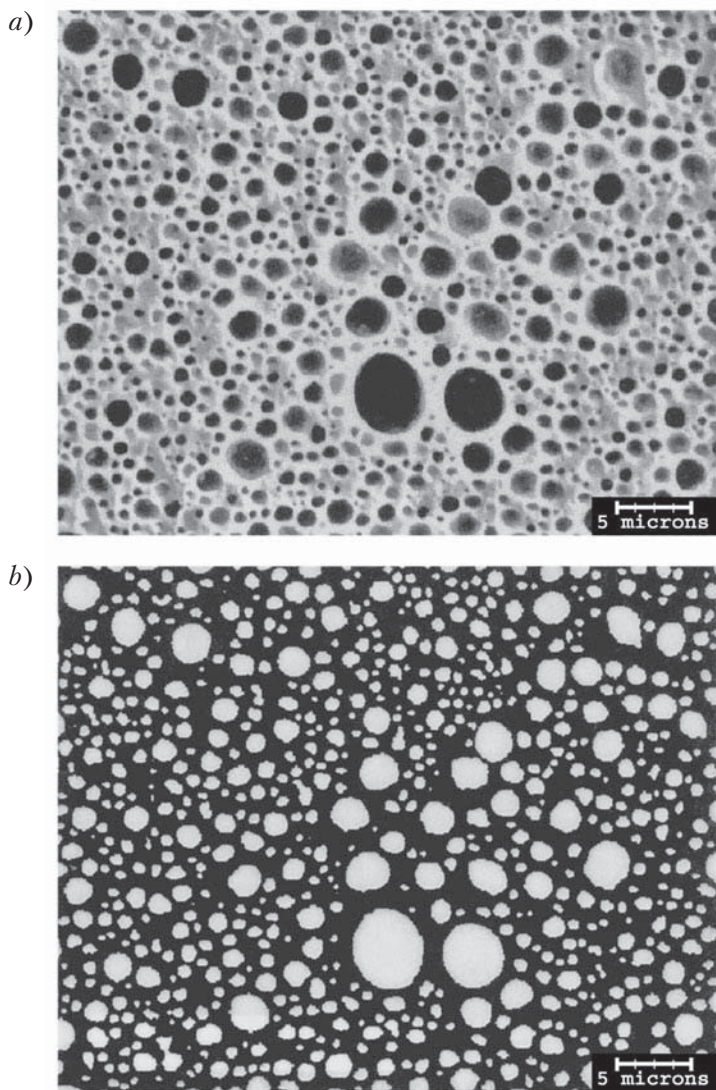


Рис. 9.11. *a* — Фотография СЭМ поверхности смеси nylon–ПФО, полученной с помощью микротомы и травленной толуолом для удаления диспергированного ПФО; *b* — соответствующее бинаризованное изображение

к трудно учитываемым ошибкам. Когда частицы становятся нерегулярными, например, по форме, то число меньших сечений увеличивается. Подобным образом, вероятность того, что наибольшая частица будет разрезана по диаметру, будет ослабевать по мере того, как распределение будет ставиться шире, а отбор проб будет ограничиваться. По этим причинам можно рекомендовать использование немодифици-



рованных двумерных результатов для сравнения образцов с деформированными включениями или очень широким распределением по размерам, когда абсолютные измерения размеров не являются необходимыми. Сравнение размеров частиц ПФО в смеси ПФО–наилон, определенных с помощью анализа СЭМ поверхностей, полученных срезом на микротоме и протравленных толуолом, с размерами, полученными экстракцией и применением счетчика Култера, приведено на рис. 9.12 [87]. В этом случае определенные расхождения возникают из-за продолговатой формы частиц в отлитом образце.

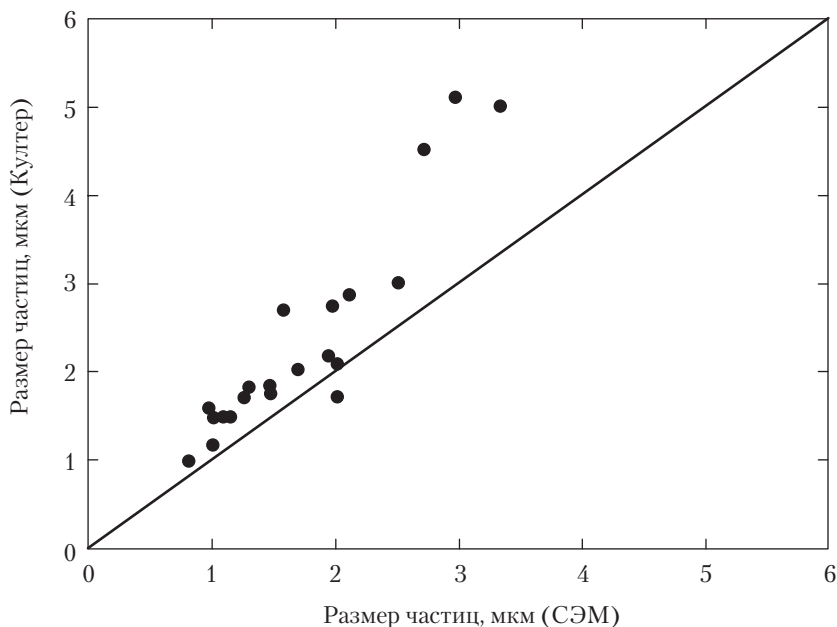


Рис. 9.12. График сравнения диаметров диспергированной фазы в смеси наилон–ПФО, определенных из бинаризованных изображений СЭМ и из измерений с помощью счетчика Култера [87]

Имеется ряд причин, по которым диспергированные полимерные фазы нельзя адекватно моделировать сферическими включениями. Это особенно верно для образцов, полученных литьем под давлением, в которых часто наблюдается значительное удлинение в поверхностной части детали. К счастью, многие из этих случаев «несферичности» можно хорошо аппроксимировать эллипсоидами. Это крайне полезная форма, поскольку как предельные случаи так можно моделировать всякие объекты, начиная от стержней (вытянутые сфероиды) до дисков (сплюснутые сфероиды). Более того, разработаны приемы математической обработки для построения объемно-частотных распределений для частиц этой формы [88]. Подход, который мы здесь не будем подробно описывать, следует анализу Шварца–Салтыкова для сферических частиц, в котором матрица величин  $\alpha$  генерируется на основе рас-

смотрения возможных сечений случайного набора эллипсоидов [89]. Метод требует, чтобы данная система состояла либо из вытянутых, либо из сплюснутых сфероидов, но не являлась смесью обоих типов. Применение этой коррекции к реальным системам страдает от множества трудностей, присущих методу Шварца–Салтыкова для сферических частиц; концы распределений дают наибольшую ошибку [90].

Альтернативным методом определения размеров диспергированной фазы является экстракция. Если необходимо увеличить концентрацию суспензии, то, чтобы не иметь потерь малых частиц, лучше применять центрифугирование, а не фильтрацию [91]. По-видимому, наибольшая трудность при использовании этого метода — это адекватное размещение экстрагированных частиц на подложке. Часто, когда капля дисперсионной среды распространяется по поверхности, мелкие частицы выносятся к краю капли, а более крупные остаются вблизи центра. Для коррекции этой сегрегации необходим тщательный отбор образцов с получением статистического множества изображений. Вторая проблема — это образование кластеров, из-за которых сложно определить размер отдельных частиц. Большинство программ для обработки изображений имеют подпрограммы для поправок на эрозию и дилатацию, которые хорошо работают для разделения частиц, находящихся во взаимном контакте. Эти методы применяются после бинаризации изображения. Может возникать некоторое искажение формы частиц в зависимости от выбранной пробы и степени эрозии и дилатации [92]. Иногда возможно экспериментально улучшить равномерность диспергирования посредством замораживания-сушки образца непосредственно на наблюдательной подложке. Поскольку экстрагированные частицы видны целиком, трудности обработки «проектированных» форм заметно уменьшаются. Для сравнения популяций вытянутых частиц часто бывают наиболее информативным и удобным измерять только их главные оси и строить распределение «по длинам».

## В. Однородность дисперсий

Кроме вариаций размеров в диспергированной фазе, однородность дисперсии часто играет главную роль в функциональных свойствах полимерных смесей. Качество дисперсии в многофазной смеси определяется, прежде всего, смешением (или несмешением), которое имеет место при приготовлении смеси и литье под давлением. Часто эта проблема обсуждается в терминах *дистрибутивного смешения* (то есть того, насколько равномерно диспергированные компоненты распределены в сплошной фазе) и *диспергирующего смешения* (то есть того, насколько сильно диспергируемые домены агломерированы). В меньшей степени качество дисперсии нарушается сегрегацией компонентов, вызванной термодинамическими причинами. Эти аспекты мы подробнее обсудим ниже.

Несмотря на свое значение, количественное описание дисперсий в полимерных смесях привлекло ограниченное внимание в литературе [93]. Оценки обычно выполняются на основании визуального осмотра, и диспергированная фаза приблизительно определяется такими категориями, как «случайно-распределенная» или «кластерная», почти без попыток уточнить описания. Проблема усложняется тем,

что наша способность к восприятию различий такого рода крайне слаба, особенно когда изменения малы или усложнены вариацией размеров частиц или контраста. Это отсутствие определенности затрудняет оценку более слабых эффектов изменения, вызываемых действием химикалий или обработки. Количественное описание дисперсий — это еще один аспект, в котором цифровая обработка изображений дает определенные преимущества.

В начале обсуждения полезно рассмотреть способы, которыми может быть распределена дисперсная фаза. Примеры показаны на рис. 9.13. В случае *однородной дисперсии* домены распределены равномерно. В *статистической дисперсии* распределение расстояний между ближайшими соседями соответствует пуассоновскому распределению. Появление групп тесно расположенных частиц в статистической дисперсии часто ошибочно принимается за проявление агломерации. Подлинно *кластерное распределение* показано на рис. 9.13, с.

Если распределение статистическое, то распределение расстояний между ближайшими соседями должно отвечать пуассоновскому распределению [94, 95]. Вероятностная функция для такого распределения определяется как

$$p(x) = \frac{u^x}{x!} e^{-u}, \quad (9.4)$$

где среднее и отклонение имеют одинаковое значение, а квадратичное отклонение составляет  $\sqrt{u}$ . Поскольку функция полностью определена своим средним, можно построить пуассоновское распределение для сравнения с измеренным распределением, рассчитав среднее расстояние разделения. Эта работа, поначалу казавшаяся неподъемной, стала выполнимой с помощью методов обработки изображений, которые позволяют рассчитать координаты  $x, y$  для больших массивов частиц на бинаризованных изображениях. Стандартные компьютерные программы можно применить для расчета пифагоровых расстояний (то есть  $\sqrt{(x^2 + y^2)}$ ) между возможными парами частиц. Этот процесс сортировки требует много времени, но он прост и может повторяться для нужных расстояний большего порядка столько раз, сколько хватит терпения исследователю. Среднее дается простым усреднением по числу этих величин.

Численный результат для среднего расстояния от ближайшего соседа может быть приближенно найден более простым способом — с помощью соотношения Гурлянда:

$$\Delta_2 = 0,5 P_A^{-1/2}, \quad (9.5)$$

где  $P_A$  — среднее число точечных частиц на единицу площади в заданной плоскости [94].

Если измеренные расстояния между ближайшими соседями превышают пуассоновское среднее, а квадратичное отклонение ниже, то распределение будет скорее однородным, чем статистическим. Если измеренные расстояния между ближайшими соседями меньше пуассоновского среднего, то распределение будет кластерным.



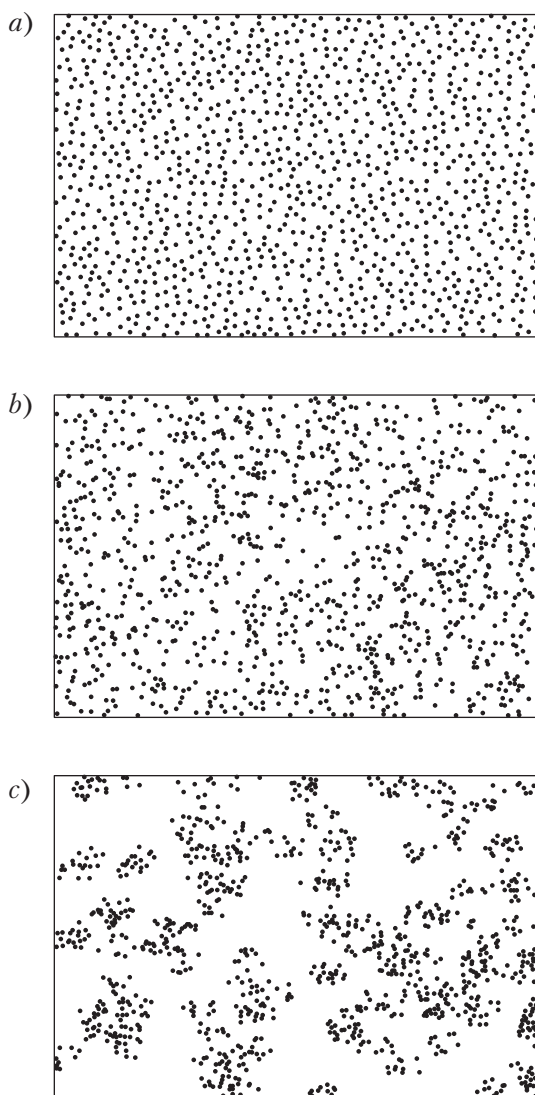


Рис. 9.13. Компьютерные графики однородного (а), статистического (b) и кластерного (с) распределений

Несколько менее изощренный, но полезный метод сравнения относительно распространения кластеризации, — это постепенное расширение изображения (*dilate the image*). Во время этого процесса отдельные домены постепенно коалесцируют, и число независимых деталей уменьшается. В тех случаях, когда частицы изначально плотно соединены, число частиц на первых этапах растягивания уменьшается быстрее, чем в тех случаях, когда распределение более случайное. Класте-

ризация более высокого порядка дает графики со множеством ступеней. Будучи несложной, эта процедура не предоставляет абсолютного метода для описания степени случайности. Она также неприменима для сравнения дисперсий с различной концентрацией дисперсных фаз.

В нескольких недавних публикациях [96, 97] обсуждался альтернативный подход к количественной оценке гетерогенности смесей — количественный и позволяющий быстро сравнить множество образцов. Процедура основана на статистической обработке, которая была впервые предложена Моришitou и опубликована в японской литературе, но она редко цитируется [98]. В этом методе изображение разбивается на множество полей все меньших и меньших размеров. Общее число полей в каждой серии задано величиной  $q$ . Затем определяется число частиц  $n_i$  в  $i$ -м поле каждой серии. Для каждой серии полей рассчитывается коэффициент  $\delta$  по формуле

$$\delta = \frac{\sum_{i=1}^q n_i(n_i - 1)}{N(N - 1)}, \quad (9.6)$$

где

$$N = \sum_{i=1}^q n_i. \quad (9.7)$$

Индекс Моришitou  $I_\delta$  задается как

$$I_\delta = q \cdot \delta. \quad (9.8)$$

Если дисперсия статистическая, то графики зависимости  $I_\delta$  от  $q$  не зависят от  $q$ . Если распределение более однородное, то  $I_\delta$  постепенно уменьшается с увеличением  $q$ . При кластеризации  $I_\delta$  возрастает с увеличением  $q$ . Эти эффекты показаны на рис. 9.14 для массивов, генерированных компьютером (рис. 9.13). Чтобы получить статистический график, серия координат  $x, y$ , лежащих в пределах рисунка, выбиралась с помощью генератора случайных чисел. Наиболее однородный массив был построен заданием условия, что ни одна случайно выбранная частица не может находиться к соседям ближе, чем на определенном расстоянии. Кластерный массив был сконструирован размещением статистически распределенных «пробных» частиц внутри рисунка и добавлением фиксированного числа статистически распределенных частиц вокруг каждой пробной частицы в пределах заданного расстояния от нее.

Количественное значение и потенциальная ошибка при визуальных оценках однородности дисперсии, по-видимому, наилучшим образом иллюстрируются дисперсией с распределением размеров частиц, показанном на рис. 9.15, *a*. Если смотреть невооруженным глазом, этот массив кажется до некоторой степени кластеризованным. Справедливость этого можно оценить, если показать только положения центров частиц (рис. 9.15, *b*). Этот пример подчеркивает тот более общий факт, что статистическое распределение достижимо лишь при очень низких концентрациях дисперсной фазы. Из-за того что частицы имеют конечный размер и не могут перекрываться, дисперсии обязательно будут демонстрировать некоторую степень равномерности или кластеризации.

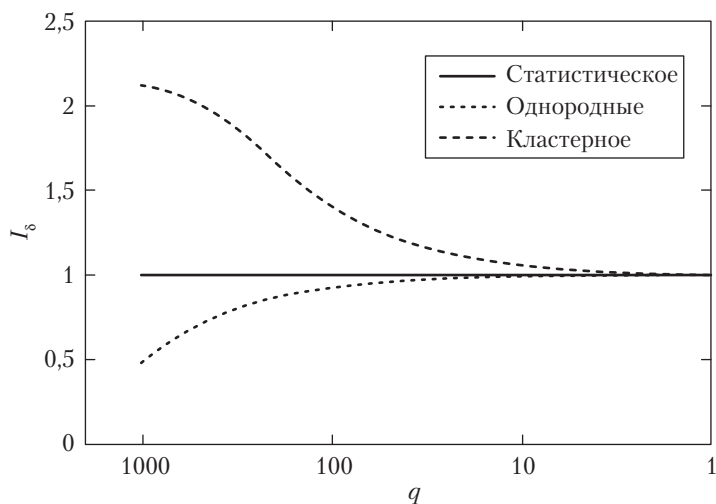


Рис. 9.14. График изменения индекса Моришты  $I_8$  в зависимости от  $q$  для однородного, статистического и кластерного распределений, показанных на рис. 9.13

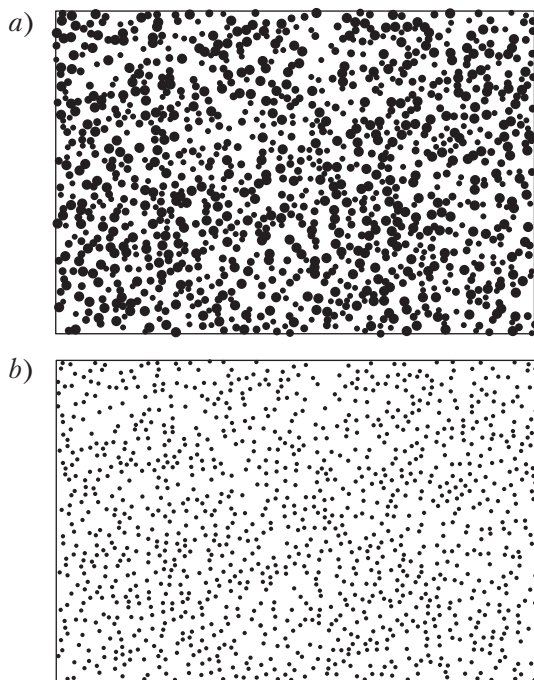


Рис. 9.15. *a* — Генерированное компьютером изображение однородного распределения с налагающимся тримодальным профилем размеров частиц; *b* — соответствующее распределение точечных частиц. Обратите внимание на кластеризацию на рис. *a* и сравните это с рис. *b*

### III. Примеры применения

#### А. Выделение компонентов

Морфология многокомпонентных смесей часто сильно изменяется при выделении компонентов (*partitioning of components*). В таких системах малочисленные компоненты не распределяются независимо в сплошной фазе, а проявляют определенную степень организации по отношению друг к другу. Этот процесс относят к фазовой сегрегации, инкапсуляции или образованию оболочки в зависимости от того, какие компоненты в него вовлечены (например, полимер–микрочастица, полимер–полимер). Выделение компонентов может стимулироваться прямой химической реакцией или различием в межфазной энергии. Микроскопия является одним из методов, подходящим для изучения этого явления.

По-видимому, наиболее характерным примером фазовой сегрегации в полимерных смесях является результат добавления блока АВ или привитого полимера ко взаимонерастворимой смеси гомополимеров А и В. Сополимер может возникать *in situ* благодаря реакции между сплошной и дисперсной фазами или фазой, добавленной в качестве третьего компонента. Поскольку каждая порция сополимера растворима только в одной фазе смеси, возникает тенденция ее миграции в межфазную область. Хотя этот тип «стимулированной совместимости» составляет основу современного промышленного конструирования смесей, прямые свидетельства наличия межфазных сополимеров часто отсутствуют, и их присутствие, как правило, определяется по изменениям в свойствах или по микрофотографиям, демонстрирующим уменьшение размера дисперсной фазы и/или возросшую устойчивость против агломерации. Стоит упомянуть о некоторых исключениях из этого утверждения. Файт с сотр. [99] исследовали систему, в которой трехблочный сополимер, имеющий ненасыщенный средний блок, добавлялся в смесь ПС–ПЭ. С помощью избирательного травления  $\text{OsO}_4$  авторам удалось наблюдать сополимер в виде темных колец вокруг диспергированных доменов ПС. Ли с сотр. [100] использовали рутениевое травление для выделения того, что выглядело как толстый слой межфазного сополимера в смесях ПП–наилон, совместимость которых была стимулирована ПП-*g*-ангидридом малеиновой кислоты. Коджима и Хосода [35] применяли введение октадиена и осмиевое травление для выделения межфазного сополимера в компатибилизированной смеси ПП–полиэфир. Эти авторы также продемонстрировали, что можно получить изображение сополимера, возникшего при реактивной экструзии смеси найлона и ПП, путем экстрагирования ПП, последующим повторным внедрением его частиц в эпоксидную смолу и окрашиванием йодом или фосфорно-вольфрамовой кислотой. Подобная процедура использовалась для исследования привитого слоя ПС на частицах каучука в УПС [101], и это потенциально мощный метод для определения содержания межфазного сополимера в других смесях этого типа.

Сополимеры, добавляемые в гомополимерные смеси, не всегда распределяются только по межфазной границе. В смесях найлон–ПФО эластификатор, блок-сополимер СБС, в котором один из компонентов, бутадиен, нерастворим в обоих

гомополимерах, располагается исключительно внутри фазы *PPO* [63]. Даже когда сополимер состоит из блоков двух гомополимеров, только некоторая часть может достичь межфазной границы [102–104]. Микрофотографии Макоско [105] смесей ПФО–ПММА, стимулированно-совместимых блок-сополимерами ПС–ПММА, не выявили межфазного сополимера, но обнаружили мицеллы сополимера, распределенные внутри матрицы ПММА. Мицеллы были очень малы по сравнению с другими полимерными фазами, и их присутствие было обнаружено после настойчивых экспериментов методом ПЭМ, которые позволили сделать заключение о наличии разделения этого типа. Эти результаты показывают, что избыточный полимер, не осевший в межфазной границе или растворенный в одной из исходных фаз смеси, способен к формированию своей собственной фазы, если превышает критическая концентрация мицеллообразования.

В многофазных смесях возможно спонтанное разделение одного или более гомополимерных компонентов. Разделение принимает вид инкапсуляции (или частичной инкапсуляции) одной диспергированной фазы другой. Движущей силой процесса является различие в межфазных энергиях между фазами, и его можно предсказать, исходя из коэффициентов растекания [106]. Для трехфазных смесей, содержащих диспергированные компоненты 1 и 3 в матрице из компонента 2, коэффициент растекания  $\lambda_{31}$  (3 растекается на 1) дается как

$$\lambda_{31} = \gamma_{12} - \gamma_{32} - \gamma_{13}, \quad (9.9)$$

где  $\gamma$  — межфазные натяжения между указанными парами.

Инкапсуляция происходит при положительном  $\lambda_{31}$ .

Фазовую инкапсуляцию лучше всего наблюдать с помощью ПЭМ, применив селективное окрашивание для выделения фаз. Отличные результаты были получены для систем, содержащих различные сочетания ПБТ, ПС, САН, ПС и ПММА при использовании только  $\text{RuO}_4$ . Дифференциальный захват красящего вещества различными полимерами позволяет идентифицировать каждый из них по уровню серого. Примеры таких результатов показаны на рис. 9.16.

Вариации межфазной энергии могут также вызывать сегрегацию в особые фазы смеси частиц эластификатора, пигментов и наполнителей [26, 107–109]. В целом, микроскопическое описание систем, содержащих только полимерные компоненты, является достаточно простым при использовании ПЭМ в сочетании с различными процедурами окрашивания. Сегрегация пигментов, с другой стороны, может оказаться более сложной для изучения ввиду их очень малых размеров и (в случае органических пигментов) слабого собственного контраста. Например, в смесях ПК–АБС  $\text{TiO}_2$  обнаруживается исключительно в фазе САН–каучук, тогда как сажа остается только в ПК.  $\text{TiO}_2$  и два полимера легко увидеть на изображениях срезов, окрашенных  $\text{OsO}_4$  и  $\text{RuO}_4$ . Однако из-за того что ПК избирательно окрашивается  $\text{RuO}_4$ , контраст с сажой утрачивается, и ее расположение можно определить в отдельной серии опытов с неокрашенными образцами. Примеры таких ситуаций приведены на рис. 9.17. Подобный метод был использован Вудом [34] при изучении пигментированных смесей ПФО.

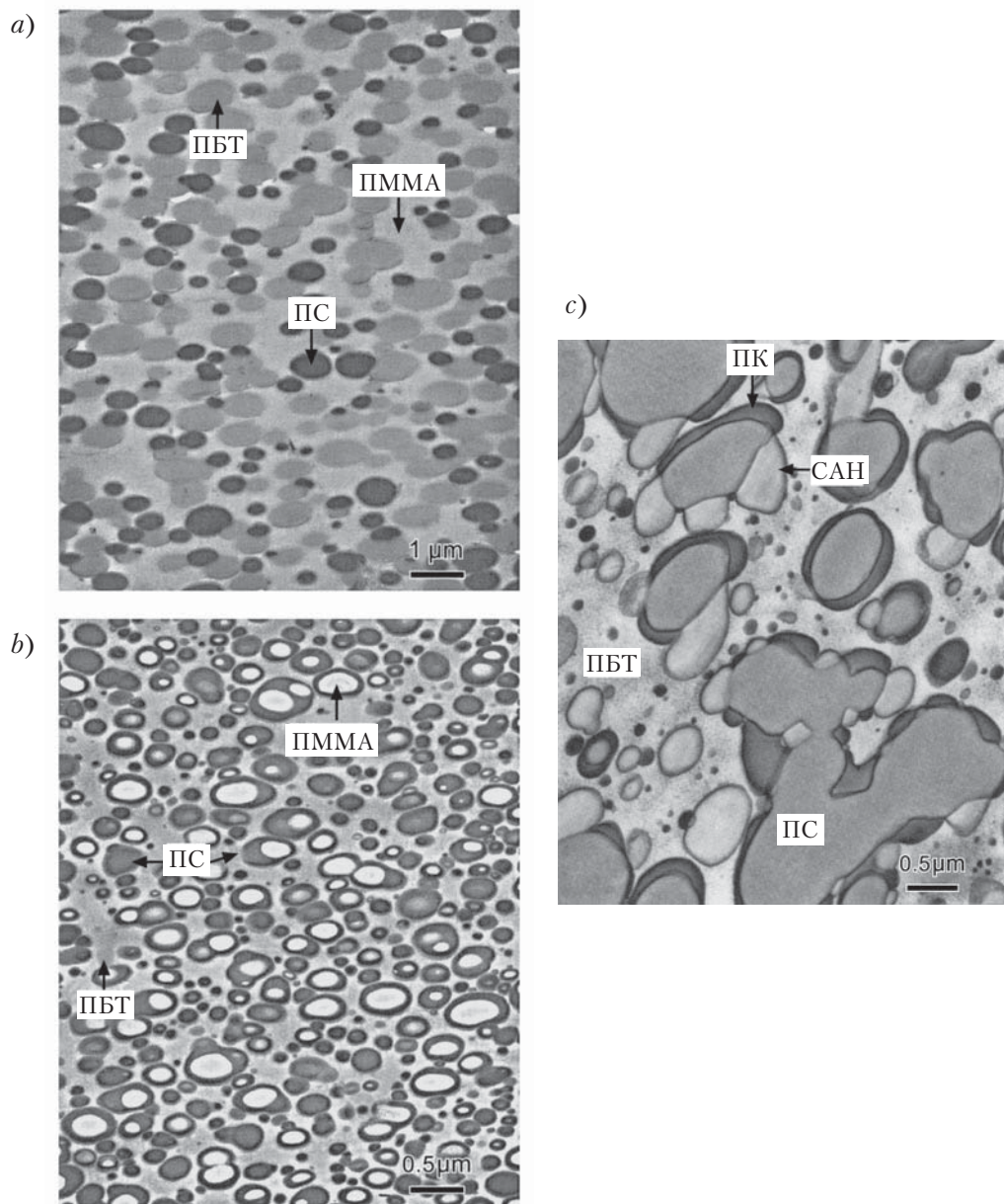


Рис. 9.16. Фотографии ПЭМ тонких срезов окрашенных  $\text{RuO}_4$ : *a* — домены ПС и ПБТ, разделенные в матрице ПММА; *b* — домены ПММА, инкапсулированные ПК в матрице ПБТ; *c* — домены ПС, инкапсулированные ПК и САН в матрице ПБТ



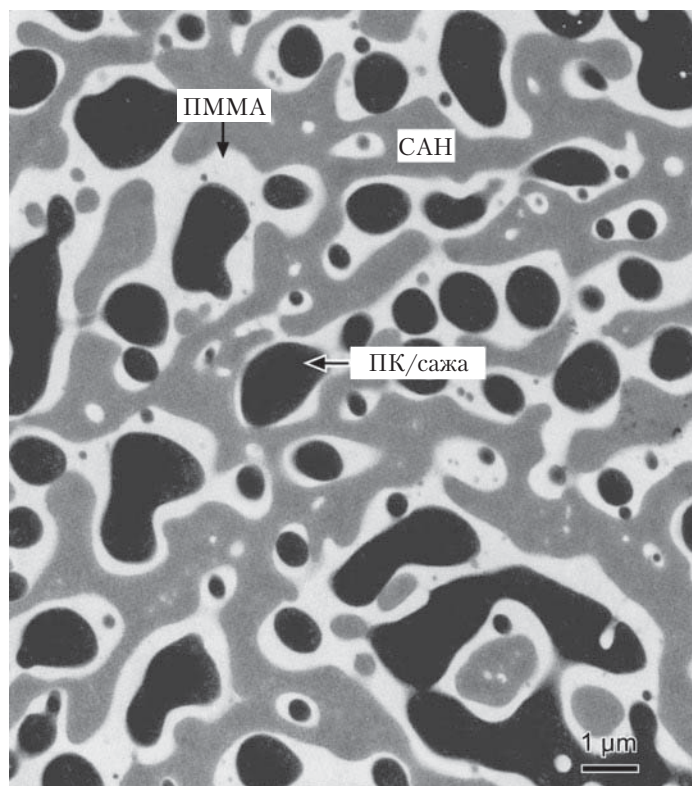


Рис. 9.17. Фотографии ПЭМ, полученных микротомом тонких срезов тройной смеси ПК, ПММА и САН, окрашенной  $\text{RuO}_4$ . Обратите внимание, что частицы газовой сажи видны в фазе ПК неокрашенного среза

## Б. Процессы структурной перестройки

Микроскопия часто применяется для оценки изменений, происходящих в полимерных смесях во время получения смеси и отжига. Ключевым элементом таких исследований является приготовление образцов, в которых хорошо сохраняется переходная морфология. Выполнение этого требования часто представляет серьезную проблему при работе с промышленными экструдерами и установками литья под давлением, которые имеют большой запас тепла и ограниченный доступ. Альтернативой является проведение параллельных исследований в более контролируемых условиях и с использованием небольшого лабораторного смесителя. Процессы перестройки в стационарных смесях удобно исследовать с помощью микроскопа с нагревательным столиком, где можно использовать образцы миллиграммового масштаба, и где термическое равновесие устанавливается очень быстро. Возможно, что изучение образцов *in situ* является лучшим решением, хотя это обычно требует

применения методов получения оптического изображения. В этом разделе будут рассмотрены некоторые микроскопические методы, служащие для изучения поведения быстро изменяющихся систем.

Наиболее простой способ отбора образцов из крупномасштабного смесительного оборудования является закалка экструдата в ледяной воде или жидком азоте [110, 111]. К сожалению, этот способ дает мало информации об эволюции морфологии при проходе через машину. Чтобы обойти проблему, Маджумдар с сотр. [112] использовал двухшнековый экструдер с цилиндром с отклоняющимися створками, удерживаемыми двумя болтами, из которого образцы могли извлекаться за 10 с. Надежность этого метода была проверена отжигом образцов после удаления и сравнения размера дисперсной фазы в двух случаях. Отсутствие дальнейшего укрупнения было принято как свидетельство того, что закалка была достаточно быстрой для предотвращения перестройки.

Другие исследователи обнаружили, что полезные данные можно получить, выключая экструдер, быстро охлаждая цилиндр экструдера, шнек и частично перемешанные полимеры и извлекая шнек вместе с полимерным блоком из машины [113–115]. Хотя скорости охлаждения медленнее, каждое событие в процессе смешения фиксируется в определенной точке вдоль длины шнека, и эти события можно изучать путем постепенного отбора проб блока полимера. Этот способ успешно использовали Деккерс с сотр. [116] для исследования миграции повышающего стойкость к удару модификатора типа сердечник-оболочка при составлении смеси. В этом эксперименте модификатор сердечник-оболочка сначала смешивался в расплаве с ПБТ, а на следующем этапе экструдировался вместе с ПК. Фотографии ПЭМ тонких срезов, которые были последовательно окрашены  $\text{OsO}_4$  и  $\text{RuO}_4$ , показали, что частицы модификатора, дрейфующие к границе раздела ПБТ-ПК, быстро инкапсулируются ПК и уносятся (рис. 9.17). Перенос между фазами с помощью этого механизма завершается на нескольких витках экструдера.

Некоторые исследователи при изучении динамики смешения в различных полимерных смесях использовали небольшие лабораторные смесительные камеры, такие как смеситель Брабендера (*Brabender Plasticorder*) [48, 117–120]. В подобные устройства обычно можно загрузить около 50 г полимера. Образцы можно быстро извлечь либо открыв камеру, либо запустив перемешивающие элементы в обратном направлении и вытянув полимер из загрузочного отверстия. В большинстве случаев расплавленные образцы просто закачивают в ледяной воде или жидком азоте; предполагается, что при этом сохраняется морфология, установившаяся при смешении. Скотт и Макоско [81, 121] были в числе нескольких исследователей, делавших попытки рассчитать скорости охлаждения, возникающие в таких опытах. Согласно их анализу, образцы возможно извлечь и поместить в охлаждающую среду (жидкий азот) за 10–15 с. Расчеты теплопередачи показали, что после погружения середины образца может быть охлаждена до температуры, ниже температуры стеклования примерно за 30 с. Ввиду наличия широкого набора структур, возникающих, главным образом, на первых стадиях активного смешения, качественные оценки в подобных исследованиях проводились по наблюдениям разрушенных в замороженном состоянии образцов на сканирующем электронном микроскопе. Более точные



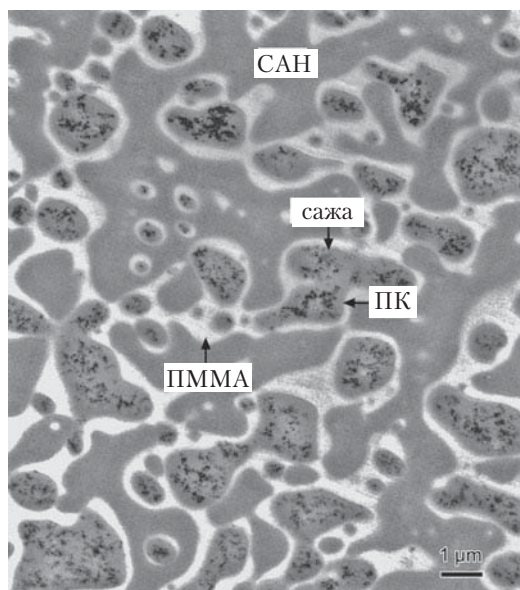
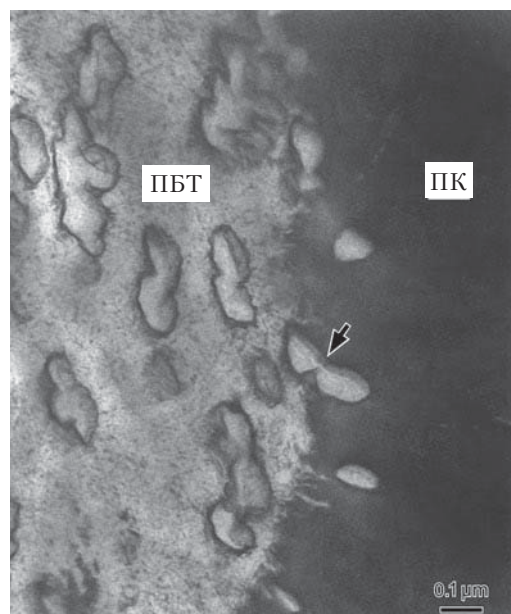


Рис. 9.17, продолжение. Фотографии ПЭМ, полученных микротомом тонкого среза смеси ПБТ–эластификатор, смешанный с ПК. Образцы были окрашены  $\text{OsO}_4$  и  $\text{RuO}_4$ . Обратите внимание на то, что ПК экстрагирует частицы модификатора из фазы ПБТ (стрелка)

измерения размеров частиц затем осуществлялись на травленных, экстрагированных или окрашенных образцах — в зависимости от состава смеси.

Нахлис с сотр. [122] применили комбинацию прессов для горячего и холодного компрессионного формования, чтобы проследить за укрупнением фаз в смесях САН с циклическими олигомерами ПК. В этой системе сначала быстро полимеризуется циклика с образованием высокомолекулярного ПК, фаза которого затем медленно выделяется из матрицы САН. Образцы были приготовлены прессованием порошковых смесей САН и олигомера между листами алюминиевой фольги, покрытыми тефлоном. Прессование продолжали различное время и при различных температурах с последующей быстрой закалкой смесей в соседнем прессе, охлаждаемом водой. Тонкие срезы получались с помощью микротомы; наблюдения проводились методами ПЭМ и светопольной ОМ без окрашивания. Дополнительные образцы для ОМ в отраженном свете готовились с помощью среза микротомом и полирования более толстых образцов с последующей обработкой плазмой для селективного травления ПК. Одинаковая по сечению морфология рассматривалась как свидетельство высокой скорости закалики по сравнению со скоростью укрупнения.

Хотя методы закалики в описанных экспериментах выглядят адекватными, некоторые опыты показали, что начальные стадии коалесценции в ряде нестабилизированных смесей могут быть очень быстрыми [123]. Часто это случаи, в которых существует определенная, невыявленная взаимосвязь между диспергированными частицами [124]. Для изучения быстрой повторной агломерации в смесях ПБТ–ПК–ПФО очень маленькие частицы (~20 мг) были помещены между листами алюминиевой фольги с тефлоновым покрытием и подвергнуты отжигу на нагревательном столике микроскопа. Были получены исключительно высокие скорости закалики путем бросания образцов в суспензию жидкого азота со стеклянными шариками [125]. Закаленные образцы резались микротомом и подвергались травлению плазмой для использования в анализе СЭМ; тонкие срезы окрашивались  $\text{RuO}_4$  для исследований с помощью ПЭМ. Изменения размеров диспергированной фазы со временем отжига при температуре 270 °С можно видеть в серии фотографий СЭМ, представленной на рис. 9.18. Фотографии ПЭМ срезов быстро закаленных образцов показывают, что коалесценция происходит в две стадии (рис. 9.19). Сначала межфазные слои ПК взаимодействуют с образованием композитной частицы, а на втором этапе ПФО внутри диспергированных частиц образует агломераты. Обратите внимание на форму закаленных частиц до того, как они станут округлыми. Измерения межфазного периметра, как оказалось, предоставляют отличную возможность для количественного сравнения изменений размера дисперсной фазы.

Микроскопические наблюдения в реальном времени процессов перестройки в полимерных смесях чаще всего проводятся на оптическом микроскопе с нагревательным столиком. Эти процессы включают разделение фаз, в том числе эффект Оствальда [126, 127], и кристаллизацию в смесях, содержащих кристаллические [128–130] или жидкокристаллические компоненты [131]. В большинстве случаев микротомные срезы или пленки, высаженные из раствора, помещаются на нагревательный столик, доводятся до равновесного состояния при температуре, при которой смесь однородна, а затем быстро охлаждаются или нагреваются

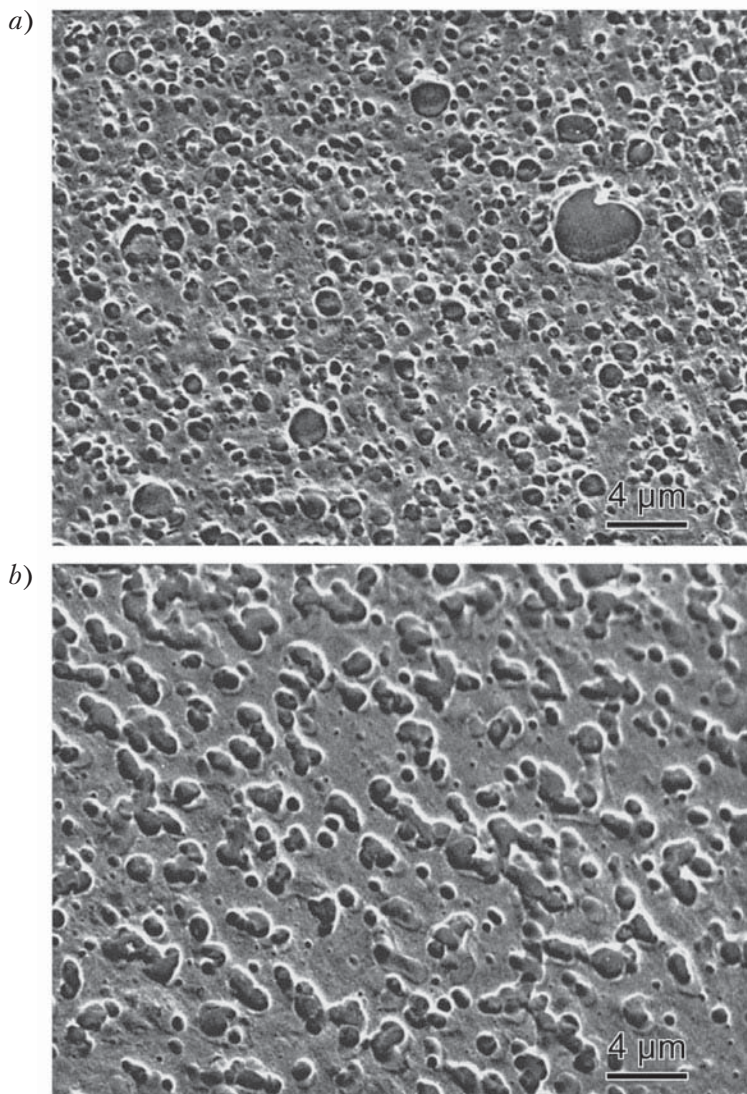


Рис. 9.18. Микрофотографии СЭМ, полученные с помощью микротома и подвергнутые плазменному травлению образцов закаленной смеси ПБТ–ПК–РРО на различных этапах повторной агломерации при температуре 270 °С: *a* – 1 мин; *b* – 2 мин; *c* – 3 мин; *d* – 5 мин

до температуры проведения измерений. В зависимости от того, являются ли образцы двулучепреломляющими или нет, наблюдения ведутся в проходящем свете или в поляризованном проходящем свете. Изменения обычно регистрируются серией последовательных фотографий. В методе, модифицированном для получения дан-



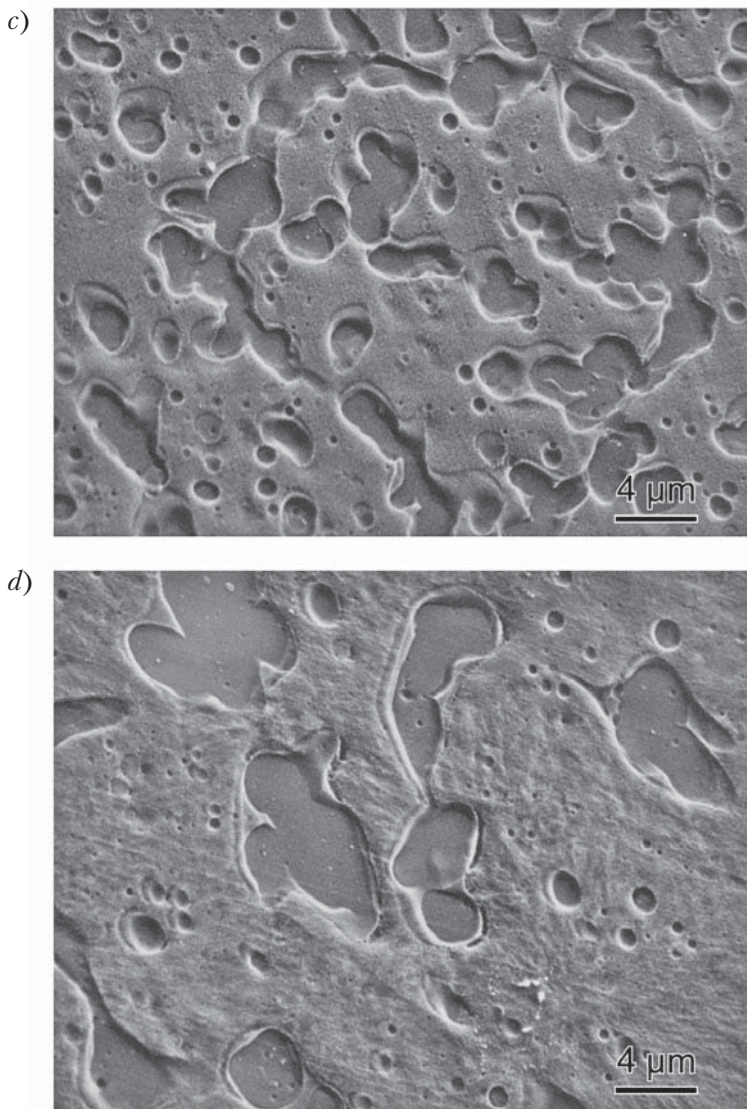


Рис. 9.18, продолжение

ных по кинетике релаксации или кристаллизации, записываются изменения двулучепреломления в зависимости от времени или температуры [132, 133].

Сообщалось о применении нескольких «он-лайн» оптико-микроскопических систем для изучения морфологии взаимонерастворимых смесей в ходе переработки [134, 135]. Наиболее сложная система была разработана Ю с сотр. [135]; она состояла из высокотемпературной ячейки высокого давления с сапфировым окном,

интерференционного оптического микроскопа Номарского и высокоскоростной (60 кадр/с) цифровой системы приема и обработки изображений. Данные, полученные с помощью этой установки, использовались для измерения изменений размера дисперсной фазы в зависимости от скорости смешения и температуры для серии смесей ПС–ПЭ. Установка также показала свою полезность для наблюдения за формированием гелей.

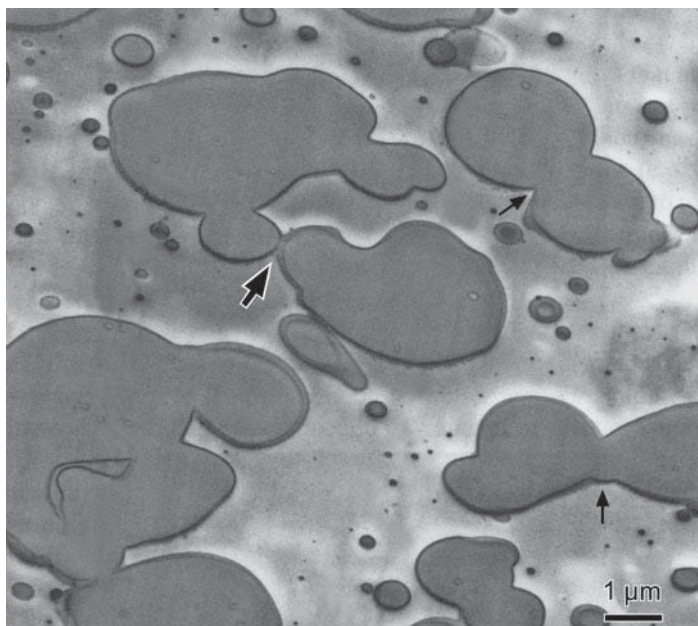


Рис. 9.19. Микрофотография СЭМ частично агломерированной смеси ПБТ–ПК–ПФО, показывающая последовательную коалесценцию межфазного слоя ПК (большая стрелка) и доменов диспергированного полимера ПФО (маленькие стрелки)

Применение сканирующего электронного микроскопа, оборудованного камерой образца с дифференциальной накачкой, нагревательным столиком и видеоманитофоном дает уникальные возможности, которые не были использованы в полной мере для изучения процессов перестройки в полимерных смесях. В приборе такой конструкции<sup>4</sup> камера образца находится под значительно более высоким давлением, чем давление в электронно-лучевой колонке, что позволяет видеть образец при нормальных рабочих напряжениях без нанесения проводящего покрытия.

При подходящем подборе компонентов, различие фаз может быть установлено с помощью варьирования химического контраста. Коалесценция бромирован-

<sup>4</sup> Сканирующий электронный микроскоп, сконструированный специально для исследований окружающей среды, продается компанией *Electroscan*, ныне часть компании *Phillips*.

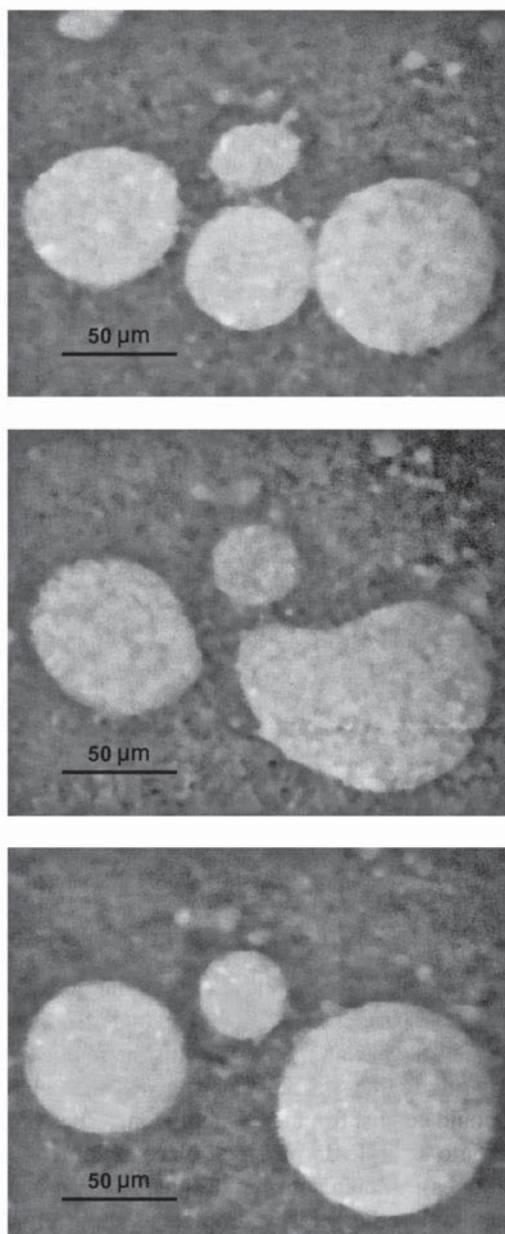
ного ПС, диспергированного в ПБТ, была успешно исследована с помощью этой техники (рис. 9.20) [136]. Было найдено, что в состоянии покоя близко расположенные частицы (на расстоянии примерно 0,1 мкм) могут сосуществовать неожиданно долгое время (десятки минут). Напротив, слияние в одну каплю происходит стремительно (за время одного-двух видеок кадров). Анизотропные капли, возникшие во время коалесценции, часто «захватывают» другие соседние капли и приобретают сферическую форму.

## В. Дефекты эстетического характера

Полимерные смеси во все более возрастающем количестве используются для производства изделий, требующих очень высокого качества поверхности. Эти требования особенно высоки при изготовлении наружных деталей автомобилей и корпусов оргтехники. Недостатки внешнего вида обычно описываются в терминах визуальных характеристик (штрихи, пятна, плохой глянец, неравномерный цвет и т. д.), которые мало что говорят о физической причине проблемы и, хуже того, могут дать неверное объяснение взаимосвязи «причина–дефект». Микроскопия играет главную роль как аналитический инструмент для решения этих проблем, в подтверждение чего мы приведем несколько иллюстративных примеров.

Одной из первых задач при микроскопической оценке «несовершенства» поверхности является определение того, зарождается ли явление на поверхности (то есть в результате изменений топографии поверхности) или возникает вследствие изменений морфологии подповерхностного слоя. По-видимому, простейшим методом для решения этой задачи может служить напыление или вакуумное испарение тонкого (500–600 Å) металлического слоя на поверхность образца. Если дефект остается видимым, то он может быть надежно классифицирован как действительно поверхностная деталь рельефа. Многие дефекты, возникающие из-за нестабильности потока во время экструдирования и литья под давлением, имеют топологический характер [137]. Другие дефекты образуются вследствие вариации состава внутри смеси.

Значение использования ряда микроскопических методов для анализа поверхностных дефектов невозможно переоценить. Достаточно часто, например, встречается несколько масштабных уровней шероховатости на поверхности изделия. Эти уровни могут иметь один и тот же источник (например, плохое перемешивание, частичное гелирование и т. д.), но при этом давать очень неодинаковые визуальные эффекты. Плавные переходы ведут к волнистости; резкие, но разделенные дефекты вызывают пятнистость, а близко расположенные — помутнение. Оптическая, сканирующая и атомно-силовая микроскопия (АСМ) выделяют различные аспекты поверхности образца и они имеют различную чувствительность по вертикальному и горизонтальному масштабам. Все вместе они могут быть применены для определения диапазона дефектов, недоступного для других методов. АСМ — единственный из этих методов, предоставляющий количественную информацию о высотах и наклонах элементов шероховатости, что может быть использовано для оценки изменений в отражательных свойствах поверхности.



*Рис. 9.20.* Изображения СЭМ ОР бромированных доменов ПС, испытывающих повторную агломерацию в матрице ПБТ при 270 °С. Изображения отпечатаны с записи на видеоленте, полученной в реальном времени с использованием специального нагревательного столика для СЭМ. Три фотографии получены с интервалами 5 с

Микроскопическое исследование срезов, вырезанных перпендикулярно к поверхности, особенно эффективно для дифференциации дефектов, связанных с включениями от дефектов, возникающих в процессе переработки. Чтобы лучше защитить приповерхностную морфологию при получении образца с помощью микротомы, желательно до проведения среза нанести на поверхность тонкий слой эпоксидной смолы. Возможность агрессивного химического воздействия на подложку может быть уменьшена, если эпоксидная смола слегка затвердеет перед тем, как будет нанесена на поверхность образца. При необходимости поверхность перед нанесением смолы можно защитить напылением покрытия. Тонкий металлический слой также полезен для фиксации исходной поверхности полимера.

Чтобы лучше оценить эффективность сочетания этих различных методов, будет полезно рассмотреть пример, в котором микроскопия использовалась для лучшего понимания механизма возникновения «оспин» и помутнений на изделиях, отлитых из смеси ПК–ПБТ [138]. Первоначально считалось, что эти дефекты вызваны деструкцией и выделением газов из полимера при высоких температурах переработки. Микрофотография СЭМ области, на которой имеются дефекты обоих типов, показана на рис. 9.21. Видимое «углубление» связано с включением, вдавленным при контакте с поверхностью формы. Расположенная рядом область неровностей в виде нечеткой линии имеет такое же происхождение, хотя ее отдельные элементы мельче и ближе расположены друг к другу. Изображение помутненной области, полученное с помощью АСМ, показано на рис. 9.22. Среднеквадратичная неровность рельефа на этом участке составляет примерно  $1500\text{Å}$  и находится в зоне, где 60-градусный поверхностный блеск быстро уменьшается [139]. Пониженное отражение в этой области ответственно за возникновение помутнения. Сечения, вырезанные перпендикулярно двум участкам и наблюдавшиеся в ОМ в проходящем свете, показали, что оба дефекта связаны с включениями геля, находящимися под поверхностью образца (рис. 9.23). Если это и крупные и тонкие дефекты, то развивается мелкомасштабная неровность поверхности, которая выглядит мутной. Если эти дефекты еще крупнее и более симметричны, они образуют круговые кратеры, воспринимающиеся невооруженным взглядом как пятна.

Неоднородности внешнего вида полимерных смесей могут возникать из-за вариаций состава, которые не производят физических разрывов на самой поверхности. Хотя большинство смесей непрозрачны в толстых сечениях, свет может проникать в материал на несколько сот микрон перед тем, как будет отражен к поверхности образца. Эта тенденция имеет место даже в окрашенных пигментами полимерах. В результате вариации рассеяния, связанные с локальными изменениями в морфологии, могут вызывать изменения цвета. Потемнение швов является характерным примером.

В других случаях наблюдаемые морфологические изменения могут быть едва заметными, и необходимо проводить определенные оценки взаимосвязи между размером, вариациями показателя отражения и рассеянием, чтобы быть уверенным, что результаты микроскопического исследования правильно интерпретированы. Отличный пример представляют изученные в нашей лаборатории смеси ПК и АБС, которые были получены литьем под давлением и демонстрировали слегка





Рис. 9.21. Микрофотография СЭМ, демонстрирующая «углубление» и «помутнение» на поверхности смеси ПК–ПБТ, полученной литьем под давлением

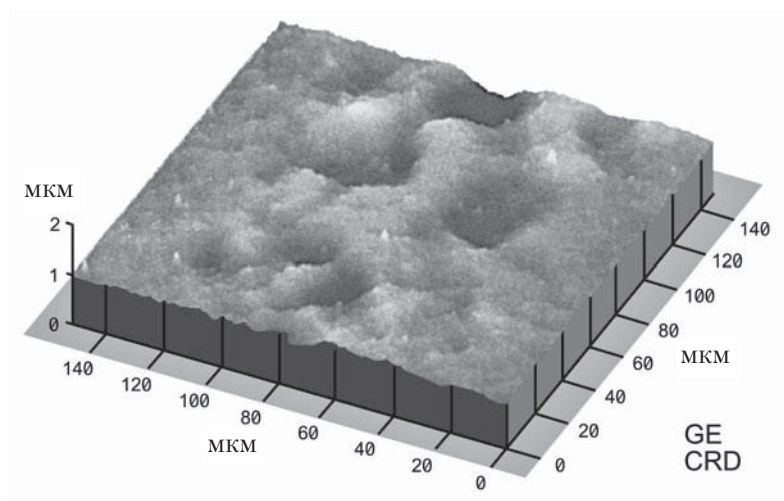


Рис. 9.22. Изображение АСМ помутнения, видимого на рис. 9.21

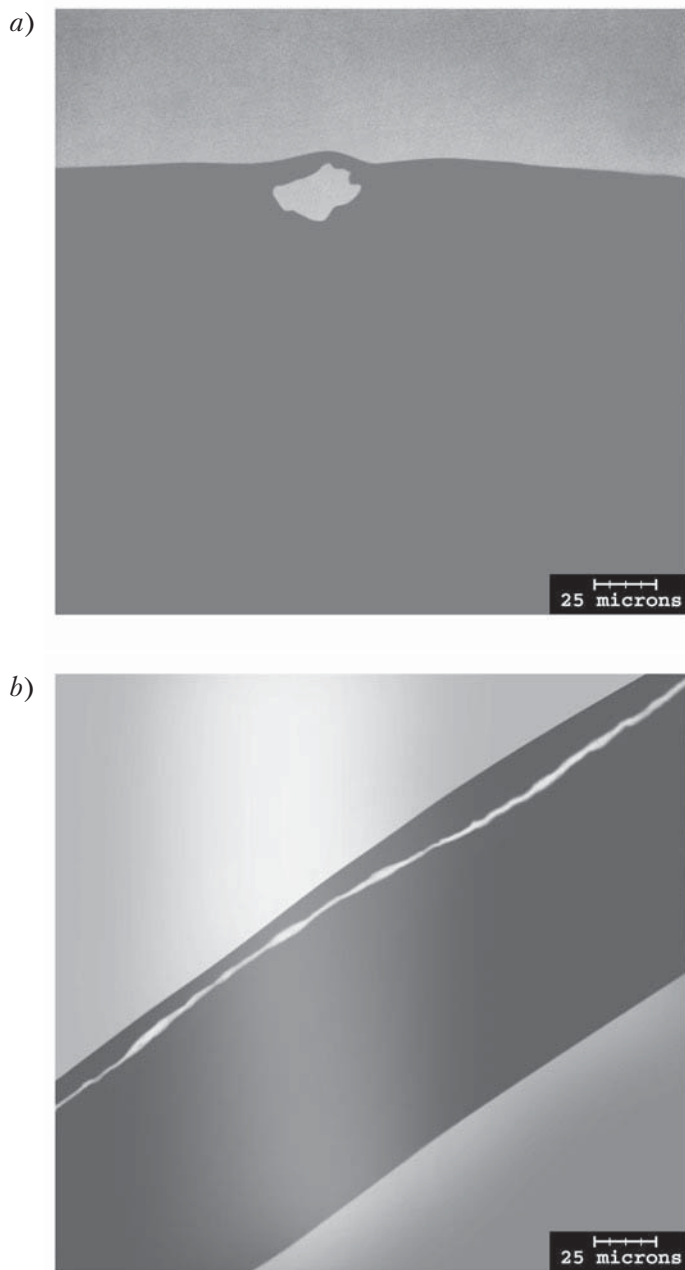


Рис. 9.23. Оптические микрофотографии тонких срезов, сделанных под (а) углублением и (б) помутнением, видимыми на рис. 9.21, которые обнаруживают гелевые включения различной формы

затемненные поверхностные помутнения [140]. Эти смеси содержали  $\text{TiO}_2$  в качестве первичного пигмента в сочетании с небольшими количествами сажи и другими красящими средствами. Исследования методом ПЭМ поперечных сечений участков помутнения и незамутненных областей показали, что под помутнениями не было агломератов сажи, но домены АБС на этих участках были увеличенными (рис. 9.24). Расчеты показали, что несовпадение показателей преломления ПК–АБС в сочетании с увеличенным размером доменов были слишком малы, чтобы вызвать наблюдаемые изменения цвета. Важно, однако, что  $\text{TiO}_2$  в смеси был постоянно сегрегирован в фазе САН. Компьютерный анализ изображений на фотографиях ПЭМ показал, что увеличение доменов АБС вызвало локальную агрегацию частиц  $\text{TiO}_2$ . Как оказалось, эта агрегация увеличивала размер частиц  $\text{TiO}_2$ , снижала их эффективность рассеяния и приводила к некоторому потемнению в этих областях.

## Г. Процессы разрушения

Поведение полимерных смесей при деформации и разрушении будет подробно рассмотрено в другой главе. Однако ввиду того, что микроскопия остается основным методом для изучения разрушенных образцов, будет оправданным сделать здесь краткий обзор методов, которые применяются для работы с такими образцами.

Микроскопическое исследование картин разрушения в полимерных смесях имеет несколько вариантов. Если образец разрушен, фактически, на куски, то поверхность разрушения можно изучать непосредственно. Для этого случая больше всего подходит СЭМ, поскольку большая глубина проникновения поля удобна для получения изображений грубой поверхности. Непосредственную причину разрушения часто легко определить, особенно если имеется каверна или постороннее включение. В тех случаях, когда разрушение зависит от менее значительных факторов, таких как изменения размера дисперсной фазы или межфазной адгезии, результаты исследования поверхности разрушения могут быть менее наглядным. В значительной степени это происходит из-за того, что локальная морфология поверхности может изменяться очень сильно из-за вариаций скорости распространения трещины [2]. В некоторых местах, где кавитационные напряжения высокие, диспергированная вторая фаза может быть полностью вырвана из матрицы. В других местах она может быть деформирована и может частично отслоиться. Где-то это может быть почти невидимо при незаметном прохождении трещины через все компоненты смеси. Поэтому обычно требуется более подробное исследование поверхностной и приповерхностной морфологии.

Дополнительную информацию часто можно получить с помощью окрашивания или травления поверхности разрушения до проведения наблюдений. Эта методика особенно полезна для выявления остатков дисперсной фазы полимера или эластификатора, которые иначе могут быть невидимыми на неровном фоне. Окрашивание осмием поверхностей разрушения было успешно применено в исследовании ударопрочных эпоксидных компаундов [62]. При наличии неорганических пигментов или наполнителей аналогичную информацию для неокрашенных образцов

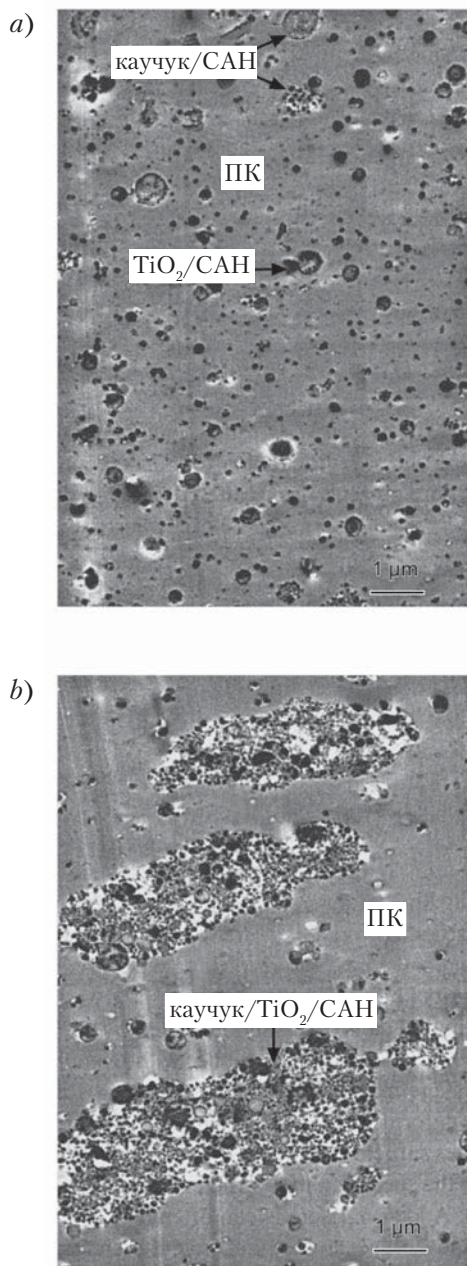


Рис. 9.24. Фотографии ПЭМ тонких сечений смесей ПК–АБС, демонстрирующие «нормальный» цвет (*a*) и более темное помутнение (*b*). Образцы были окрашены  $\text{OsO}_4$  и  $\text{RuO}_4$ . Обратите внимание на увеличенные домены САН и агломерированный  $\text{TiO}_2$  на (*b*)

можно получить созданием изображения в обратном рассеянии. Иногда также полезно наблюдать поверхность в оптический микроскоп, используя отраженный поляризованный свет. При ограниченной глубине поля этот метод часто обнаруживает двулучепреломляющие полимерные нити или гребни, возникающие в результате локальных пластических течений или разлома с микротрещинами (крейзами).

Значительно большую информацию о механизме разрушения можно получить путем изучения сечений, вырезанных перпендикулярно плоскости разрушения. Как уже говорилось выше, эта процедура часто дает лучшие результаты, если стабилизировать поверхность тонким слоем эпоксидной смолы. При проведении таких экспериментов очень важно, чтобы метод, используемый для приготовления образцов, не вносил дополнительных повреждений. Можно применять микротом или металлографическое полирование, но работать необходимо осторожно. Если имеет место подповерхностное растрескивание, то часто бывает удобно направлять микротом под углом к направлению трещин (например,  $60^\circ$ ), чтобы уменьшить схлопывание или разрывы [141, 142]. Наш опыт показывает, что сочетание внеосевого разреза и окрашивания осмием, которое также проявляет тенденцию к стабилизации трещин, обычно дает вполне приемлемые результаты, если не требуется подробная информация о структуре трещин. Другими исследователями были предложены различные методики пропитки, призванные сохранить целостность трещин [143–145].

Кавитация, связанная с частицами каучука, хорошо различима при наблюдении в ПЭМ тонких микротомных срезов, получаемых после закрепления каучука осмием [26]. Проблема повреждения микротомом может быть смягчена, если делать идентичные срезы на некотором расстоянии от деформированной области. Когда смесь содержит твердый наполнитель, и оптическая микроскопия обеспечивает достаточное разрешение, можно закрепить образец и сошлифовать его металлографически до необходимой толщины, чтобы получить возможность наблюдения в проходящем свете (рис. 9.25) [62]. В тех случаях, когда компоненты смеси с трудом отличимы друг от друга, оказывается полезным добавить небольшое количество «контрастирующего агента» в один из компонентов до составления смеси и проведения испытаний. Кураучи и Охта [147] при исследовании деформации в смесях ПК–САН применяли для этой цели стеарат цинка.

Там где возможно, желательно разрушать образец в условиях, позволяющих исследовать материал перед самым катастрофическим разрушением. Это можно осуществить посредством двойного разреза образца и применением четырехточечного изгиба [148]. Излом неизбежно происходит на одном разрезе, тогда как соответствующая зона деформации остается нетронутой под другим разрезом. Образцы этой зоны можно последовательно отделять и исследовать по описанной выше методике.

Ввиду сложности исследования разрушенных объемных образцов удобнее изучать деформацию под микроскопом, применяя небольшие образцы и миниатюрные приспособления для деформирования. Описано несколько таких устройств, предназначенных для работы методами ОМ, СЭМ и ПЭМ [149–151], и они использовались в исследованиях процессов микродеформации в ударопрочных полимерах и в полимерных смесях [21, 152]. Судя по всему, полученные результаты адекватно отражают поведение макроскопических образцов. При исследованиях методом



СЭМ необходимо использовать образцы без покрытия. Это требование заставляет вести измерения при низких рабочих напряжениях с использованием антистатиков или устройств, нейтрализующих статический заряд [3].

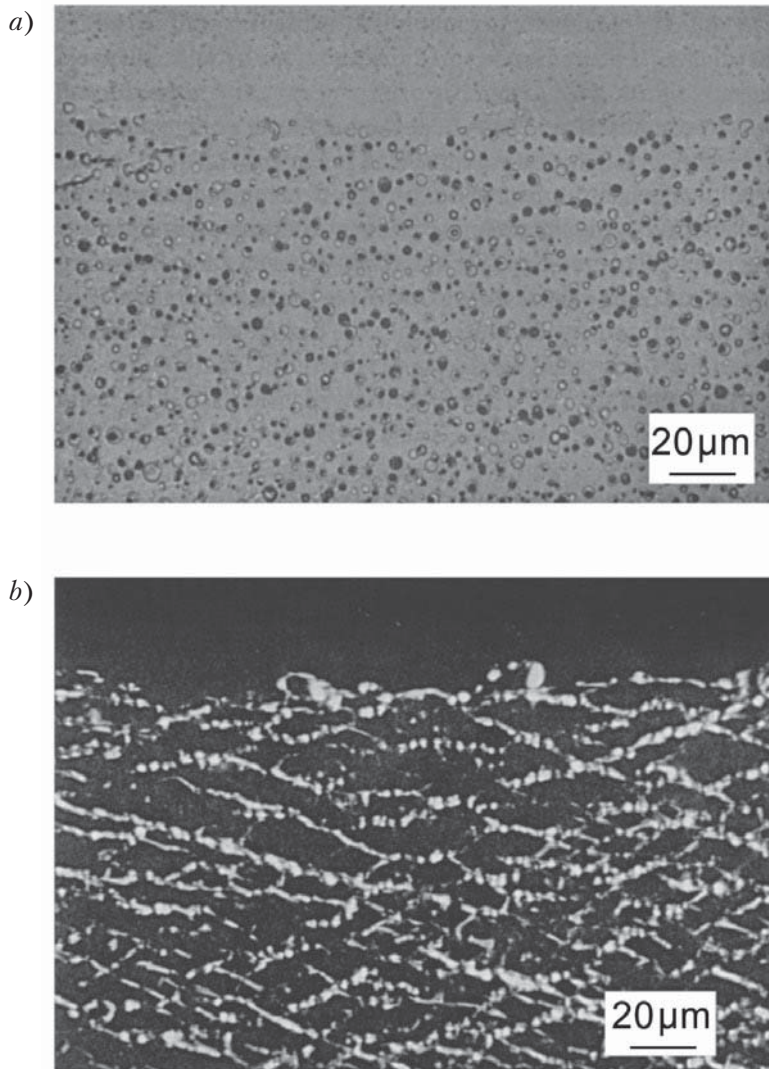


Рис. 9.25. Оптические микрофотографии сечений разрушенной эпоксидной смолы, упрочненной каучуком; образцы готовились металлографической полировкой: *a* — наблюдение в светлом поле, проходящий свет; *b* — поляризованный проходящий свет. Обратите внимание на кавитированные (с пустотами) частицы каучука (*a*) и множественные полосы сдвига под поверхностью (*b*) [62]

## IV. Новые методы

В этой главе мы рассмотрели некоторые из наиболее употребительных методик микроскопии, которые применялись для исследования полимерных смесей, концентрируя при этом внимание на подготовке образцов, количественных методах и конкретных применениях. Перед тем как завершить главу, будет полезно кратко коснуться нескольких методов, которые пока нашли ограниченное применение, но имеют хорошие перспективы на будущее.

К моменту написания главы атомный силовой микроскоп стал широко доступен для исследователей, и его потенциал для изучения полимерных смесей лишь только начинает использоваться. Такахара с сотр. [153, 154] с помощью АСМ исследовал изменения размера дисперсной фазы в ПС–ПММА, ПС–ПВМЭ (поливинилметилэфир) и смешанных органосилоксановых пленках, высаженных на различные подложки. Различия фаз определялись по изменениям шероховатости поверхности, модуля и коэффициентов трения. Нистен с сотр. [155] использовал силовую микроскопию, латерально-силовую микроскопию (ЛСМ) и силовую модуляционную микроскопию (СММ) для описания смесей ПП–ЭПР (этиленпропиленовый каучук) [155]. Результаты коррелировали с изменениями работы ударного разрушения. Ряд других исследователей рассматривали АСМ как полезный инструмент для изучения формирования пленок в полимерных смесях и эмульсиях [156, 157]. В подложках из мягких мелких частиц латекса следует тщательно оценивать геометрию кончика зонда и повреждения, связанные с трением. Более надежные результаты часто получаются при использовании прибора в режиме «постукивания», когда высокочастотные (по сравнению с частотой сканирования) колебания накладываются на зонд, чтобы обеспечить его прерывистый контакт с поверхностью образца.

Улучшение программного обеспечения для сканирующей акустической микроскопии (САМ) сделало этот метод сравнимым по разрешению с оптической микроскопией. Это один из немногих неразрушающих методов, который позволяет исследовать внутреннее строение крупных образцов. Лизи с сотр. [158] применяли эту технику как в импульсном режиме (10–200 МГц), так и в пучковом (100–200 МГц) при изучении многих твердых полимеров, включая усиленный волокнами ПЭЭК (полиэфирэфиркетон) и смеси ПВХ–ПЭТ (полиэтилентерефталат). В высокочастотном пучковом режиме удастся получить изображения деталей микронного масштаба. Использование устройства для растягивающей деформации на установке САМ позволило авторам выявить напряжения вокруг частиц ПЭТ, внедренных в матрицу ПВХ.

Гартон с сотр. [159] применил рамановскую микроскопию для изучения фазовой структуры и состава упрочненной каучуком эпоксидной смолы и смесей ПЭ–ПП и ПЭТ–ПБТ [159]. В этом методе образец наблюдается в свете, рассеянном определенной колебательной модой. Эта мода выделяется из рамановского спектра и является «отпечатком пальца» конкретного полимера. Разрешение сопоставимо с разрешением оптической микроскопии (~1 мкм), хотя качество изображения хуже. Существенным преимуществом рамановской микроскопии перед

оптической микроскопией является возможность получать из изображений информацию о составе.

Спектроскопия энергетических потерь электронов (*EELS*) и близкий к ней метод спектроскопии ближней тонкой структуры рентгеновского поглощения (*NEXAFS*) все чаще применяются для изучения строения полимерных смесей. В этих методах электроны внутренних оболочек переводятся в возбужденное состояние, и регистрируется либо первичное возбуждение, либо вторичное затухание. Различия в краевых «отпечатках пальца» (*core-edges fingerprints*) используют для контраста изображения. *EELS* обычно реализуется на сканирующем просвечивающем электронном микроскопе, а *NEXAFS* — на синхротроне. *EELS* имеет более высокое разрешение, но при работе с материалами, чувствительными к излучению, часто возникают трудности. *NEXAFS*, который требует значительно более сильного излучения, дает пространственное разрешение около 50 нм.

Эйд с сотр. [160, 161], работающие в Брукхэйвенской национальной лаборатории, применили *NEXAFS* для получения высококачественных изображений нескольких полимерных смесей. Используя различные энергии, можно отрегулировать фазовый контраст в очень большом диапазоне, что позволяет выявлять различные детали морфологии без необходимости окрашивания. Этот метод применялся для исследования распределения Кратона в тройной смеси из ПЭНП, ПЭТ и Кратона.

Сьянгче с сотр. [162] применяли *EELS* для изучения морфологии смешанных в расплаве смесей ПС–ПЭ. Холл и Хатчинс [163] выполнили тем же методом более обширное исследование смесей ПК–ПММА–САН–сажа и нейлон–ПФО. Результаты сравнивались с микрофотографиями обычной ПЭМ, полученными с тонких срезов, окрашенных  $\text{RuO}_4$ . Заметные различия в фазовом контрасте наблюдались на картах нулевых потерь, кислорода и азота. Частицы сажи, которые часто трудно различить на изображениях ПЭМ, в этом случае были хорошо видны.

## V. Заключительные замечания

Представляется безусловным, что роль микроскопии в описании полимерных смесей будет возрастать по мере появления новых материалов и методик. Широкий набор технических средств визуализации, разработанный к настоящему времени, делает возможным изучение почти любого сочетания полимеров. Цифровые изображения могут быть получены на электронных и оптических микроскопах с почти фотографическим качеством, и они легко обрабатываются с помощью общедоступных программ. Эти возможности позволяют исследователю получать количественные характеристики структурных элементов с недостижимой ранее точностью и статистической достоверностью. Данные такого рода позволяют исследовать более тонкие связи между морфологией и свойствами, причем на более высоком доверительном уровне. По мере того как микроскопия принимает на себя все более существенную роль в решении задач (особенно в промышленной сфере), ее значение и далее будет возрастать за счет инновационного сочетания су-



ществующих и вновь развиваемых технических приемов ради получения большей информации при одновременном сбережении времени и расходов. Наилучшими средствами, стимулирующими достижение этих целей, остаются актуальные запросы и возможности использования этого уникального аналитического инструмента.

## VI. Литература

1. J.S. Mijovic and J.A. Koutsky, *Polym.-Plast. Technol. Eng.*, 9, 139 (1977).
2. S.Y. Hobbs, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.*, 19, 221 (1980).
3. J.R. White and E.L. Thomas, *Rubber Chem. Tech.*, 57, 457, (1984).
4. S.Y. Hobbs «Morphology», in *Plastics Polymer Science and Technology*, M.D. Baijal (ed.), Wiley-Interscience, New York, 1982, p. 239 ff.
5. L.C. Sawyer and D.T. Grubb, *Polymer Microscopy*, Chapman and Hall, New York, 1987, Chapter 4.
6. E.H. Andrews, *Proc. Roy. Soc.*, A227, 562 (1964).
7. K. Kato, *J. Electron Microsc.*, 14, 220 (1965).
8. K. Kato, *Polym. Eng. Sci.*, 7, 38 (1967).
9. A.D. Donatelli, D.A. Thoms, and L.H. Sperling, «Poly(Butadiene-Styrene)/Polystyrene IPN'S (Interpenetrating Polymer Networks), Semi-IPN'S, and Graft Copolymers. Staining Behavior and Morphology», in *Recent Advances in Polymer Blends, Grafts and Blocks*, L.H. Sperling (ed.), Plenum Publishing Company, New York, 1974.
10. C.K. Riew and R.W. Smith, *J. Polym. Sci.*, A1-9, 2739 (1971).
11. G.E. Molair and H. Kesula, *J. Polym. Sci.*, A-14, 1595 (1966).
12. M. Matsuo, C. Nozaki, and Y. Tjo, *Polym. Eng. Sci.*, 9, 197 (1969).
13. W.M. Speri and G.R. Partick, *Polym. Eng. Sci.*, 15, 668 (1975).
14. A.C. Soldatos and A.S. Burhams, *Am. Chem. Soc. Adv. Chem. Ser.*, 99, 531 (1971).
15. N. Niimoni, T. Katsuta, and T. Kotani, *J. Appl. Polym. Sci.*, 19, 1451 (1975).
16. D. Stefan and H. Laverne Williams, *J. Appl. Polym. Sci.*, 18, 1451 (1974).
17. T. Hamazaki, Y. Kanchiku, R. Handa, and M. Iumi, *J. Appl. Polym. Sci.*, 21, 1569 (1977).
18. H.J. Sue, E.I. Garcia-Meitin, B.L. Burton, and C.C. Garrison, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 29, 1623 (1991).
19. M. Kakugo, H. Sadatoshi, and M. Yokoyama, *J. Polym. Sci.: Part C: Polymer Letters*, 24, 171 (1986).
20. M. Kakugo, H. Sadatoshi, and M. Yokoyama, unpublished data.
21. G.H. Michler, *Polymer*, 27, 323 (1986).
22. R. Vitali and E. Montani, *Polymer*, 21, 1220 (1980).
23. J.S. Trent, J.I. Scheinbeim, and P.R. Couchman, *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.*, 19, 315 (1981).
24. J.S. Trent, J.I. Scheinbeim, and P.R. Couchman, *Macromolecules*, 16, 589 (1983).
25. P.E. Froehling and A.J. Pijpers, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 25, 947 (1987).
26. S.Y. Hobbs, M.E.J. Dekkers, and V.H. Watkins, *J. Mat. Sci.*, 23, 1219 (1988).
27. S. Hosoda and K. Kojima, *Polym. Commun.*, 30, 83 (1989).
28. S.Y. Hobbs, M.E.J. Dekkers, and V.H. Watkins, *J. Mat. Sci.*, 24, 2025 (1989).

29. V.H. Watkins, unpublished data.
30. S.Y. Hobbs, V.H. Watkins, and R.R. Russell, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 18, 393 (1980).
31. K. Hess, E. Gutter, and H. Mahl, *Kolloid Z.*, 168, 37 (1960).
32. A. Peterlin, P. Ingram, and H. Kiho, *Makromol. Chem.*, 86, 294 (1965).
33. E. Belavtseva, *Vysokmol. Soed.*, 5, 1847 (1963).
34. B.A. Wood, *Adv. Polym. Blends Alloys Tech.*, 3, 24 (1992).
35. K. Kojima and S. Hosoda, *Polym. Networks Blends*, 4(3–4), 203 (1994).
36. E.L. Thomas and Y. Talmon, *Polymer*, 19, 225 (1978).
37. G. Kaempfer, *9th Int. Cong. on Electron Microscopy*, 1, 491 (1978).
38. R.J. Williams and R.W.A. Hudson, *Polymer*, 8, 643 (1967).
39. K. Hess and H. Kiessig, *Naturwissenschaften*, 31, 171 (1943).
40. G. Kanig, *Kolloid Z. Z. Polym.*, 251, 782 (1973).
41. R. Hagege, M. Jarrin, and M. Sotton, *J. Microscopy*, 115, 65 (1979).
42. C.B. Bucknall, I.C. Drinkwater, and W.E. Keast, *Polymer*, 13, 115 (1972).
43. R.A. Hall and P. Jacoby, *J. Appl. Polym. Sci.*, 23, 1453 (1979).
44. G.F. Freeguard, *Br. Polym. J.*, 6, 205 (1974).
45. C.B. Bucknall and I.C. Drinkwater, *Polymer*, 15, 254 (1974).
46. D. Briggs, D.M. Lewis, and M.B. Kovieczko, *J. Mat. Sci.*, 11, 1270 (1976).
47. M.R. Kamal, H. Garmabi, S. Hozhabr, and L. Arghyris, *Polym. Eng. Sci.*, 35(1), 41 (mid-January 1995).
48. S.Y. Hobbs, *J. Polym. Sci.*, 16, 1321 (1978).
49. S.Y. Hobbs, T.J. Stanley, and O. Phansteil, *ACS Preprints*, 33(2), 614 (1992).
50. M.E.J. Dekkers, S.Y. Hobbs, and V.H. Watkins, *Polymer*, 32(2), 2150 (1991).
51. J.R. Campbell, S.Y. Hobbs, T.J. Shea, and V.H. Watkins, *Polym. Eng. Sci.*, 30(17), 1056 (mid-September 1990).
52. S.Y. Hobbs and V.H. Watkins, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 20, 651 (1982).
53. S.Y. Hobbs, R.C. Bopp, and V.H. Watkins, *Polym. Eng. Sci.*, 23(7), 380 (1983).
54. H. Keskkula and P.A. Traylor, *Polymer*, 19(4), 465 (1978).
55. S.Y. Hobbs and V.H. Watkins, unpublished data.
56. J.I. Goldstein, D.E. Newberry, P. Echlin, D.C. Joy, C. Fiori, and E. Lifshin, *Scanning Electron Microscopy and Microanalysis*, Plenum Press, New York, 1984.
57. D.B. Wittry, "Secondary Electron Emission in the Electron Probe," in *Proc. 4th Intl. Conf. on X-ray Optics and Microanalysis*, R. Castaing, P. Deschamps, and J. Philibert (eds.), Herman, Paris, 1966, p. 168.
58. K.F.J. Heinrich, «Electron Probe Microanalysis by Specimen Current Measurement», in *Proc. 4th Intl. Conf. on X-ray Optics and Microanalysis*, R. Castaing, P. Deschamps, and J. Philibert (eds.), Herman, Paris, 1966, p. 159.
59. V.K. Berry, *Scanning*, 10, 19 (1988).
60. G. Goizueta, T. Chiba, and T. Inoue, *Polymer*, 34(2), 253 (1993).
61. J.D. Andrade, D.L. Coleman, and D.E. Gregonis, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 1, 101 (1980).
62. R.A. Pearson and A.F. Yee, *J. Mat. Sci.*, 21, 2475 (1986).
63. S.Y. Hobbs, M.E.J. Dekkers, and V.H. Watkins, *J. Mat. Sci.*, 24, 2025 (1989).
64. H. Hassander, *Polymer Testing*, 5, 27 (1985).

65. D.B. Cavanaugh and C.H. Wang, *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.*, 19, 1269 (1981).
66. C.D. Han, C.A. Villamizar, and Y.W. Kim, *J. Appl. Polym. Sci.*, 21, 353 (1997).
67. G.S.Y. Yeh and S.L. Lambert, *J. Polym. Sci.*, A-2(10), 1183 (1972).
68. D. Vesely, *Polym. Eng. Sci.*, 36(12), 1586 (June 1996).
69. P.D. Calvert and N.C. Billingham, «Ultraviolet and Fluorescence Microscopy», in *Applied Polymer Light Microscopy*, D.A. Hemsley (ed.), Elsevier Applied Science, London, 1989, Ch. 7.
70. D. Dibbern-Brunelli and T.D.Z. Atvars, *J. Appl. Polym. Sci.*, 55, 889 (1995).
71. D. Dibbern-Brunelli and T.D.Z. Atvars, *J. Appl. Polym. Sci.*, 58, 779 (1995).
72. A. Draaijer and P.M. Haupt, «A Real-Time Confocal Laser Scanning Microscope for Fluorescence and Reflection», *Institute of Physics Conference Series #98*, Ch. 14, 1989; paper presented at EMAG-MICRO '89, London, 13–15 September 1989.
73. H. Verhoogt, J. van Dam, A. Posthuma de Boer, A. Draaijer, and P.M. Houpt, *Polymer*, 34(6), 1325 (1993).
74. A. Ribbe, M. Hayashi, E. Nakamura, M. Endo, M. Weber, and T. Hashimoto, *ACS Polymer Preprints*, 37(2), 230 (August 1996).
75. E.E. Underwood, «Particle Size Distributions», in *Quantitative Microscopy*, R.T. De-Hoff and F.N. Rhines (eds.), McGraw-Hill, New York, 1968, Ch. 6.
76. E.E. Underwood, «Particle- and Grain-Size Distributions», *Quantitative Stereology*, Addison-Wesley, Reading, MA, 1970, Ch. 6.
77. J.C. Russ, *Computer-Assisted Microscopy: The Measurement and Analysis of Images*, Plenum Press, New York, 1990, Ch. 8.
78. S. Wu, *Polym. Eng. Sci.*, 27(5), 335 (1987); «Formation of Dispersed Phase in Incompatible Polymer Blends: Interfacial and Rheological Effects», paper presented at the MRCC/IMRI Polymers Symposium Series, *Polyblends '86*, Montreal, 4 April, 1986.
79. U.T. Sundararaj and C.W. Macosko, *Polym. Eng. Sci.*, 36(13), 1769 (1996).
80. U.T. Sundararaj, Y. Dori, and C.W. Macosko, *Polymer*, 36, 1957 (1995).
81. C.E. Scott and C.W. Macosko, *Polymer*, 36, 461 (1995).
82. A.G. Spector, *Zavod. Lab.*, 16(2), 173 (1950).
83. G.W. Lord and T.F. Willis, *ASTM Bulletin*, 177, 56 (October 1951).
84. J. Karger-Kocsis, A. Kallo, and V.N. Kuleznev, *Acta Polymerica*, 32, 578 (1981).
85. H.A. Schwartz, *Metals and Alloys*, 5, 6, 134 (1934).
86. S.A. Saltykov, *Stereometric Metallography*, 2d ed., Metalurgizdat, Moscow, 1958, p. 446 ff.
87. W.D. Richards, General Electric CRD, unpublished results.
88. R.T. DeHoff, *Trans AIME*, 224, 474 (1962).
89. R. Warren, *Acta Stereologica*, 6(1), 157 (1987).
90. R. Coleman, *J. Microscopy*, 153, 233 (1989).
91. S.Y. Hobbs, *Polym. Eng. Sci.*, 26(1), 74 (1986).
92. J.C. Russ, *The Image Processing Handbook*, CRC Press, Boca Raton, FL, 1992, Ch. 6.
93. E. Herzig and W.E. Baker, *J. Mat. Sci.*, 28, 6531 (1993).
94. J. Gurland, «Spatial Distribution of Discrete Particles», in *Quantitative Microscopy*, R.T. DeHoff and F.N. Rhines (eds.), McGraw-Hill, New York, 1968, p. 278.
95. P.R. Bevington and D.K. Robinson, *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*, McGraw-Hill, New York, 1992, Ch. 2.

96. L. Karasek and M. Sumita, *J. Mat. Sci.*, 31, 281 (1996).
97. M. Sumita, K. Skaata, Y. Hayakawa, S. Asai, K. Miyasaka, and M. Tanemura, *Colloid. Polym. Sci.*, 270, 134 (1992).
98. M. Morishita, *Memoirs of the Faculty of Science Ser. E. Biology*, Vol. 2, Kyushu University, 1959, p. 215.
99. R. Fayt, R. Jerrone, and Ph. Teyssie, *Polym. Eng. Sci.*, 27(5), 328 (1987); «Characterization and Control of Interfaces in Emulsified Incompatible Polymer Blends», paper presented at the MRCC/IMRI Polymers Symposium Series, Polyblends '86, Montreal, 4 April, 1986.
100. H. Li, T. Chiba, N. Higashida, Y. Yang, and T. Inoue, *Polymer*, 38(15), 3921 (1997).
101. S.Y. Hobbs and V.H. Watkins, unpublished data.
102. A. Nakayama, T. Inoue, P. Guegan, C.W. Macosko, *ACS Polymer Preprints*, 34, 840 (1993).
103. C. Auschra, R. Stadler, and I.G. Voight-Martin, *Polymer*, 34, 2081 (1993).
104. C.W. Macosko, P. Guegan, A.K. Khandpur, A. Nakayama, P. Marechal, and T. Inoue, *Macromolecules*, 29(17), 5590 (1996).
105. A.K. Khandpur, P. Guegan, F.S. Bates, and C.W. Macosko, «Compatibilizers for AIB Blends: A-C-B Triblocks Versus A-B Diblock Copolymers», *Polyblends '95*, SPE Reg. Tech. Conf. Polym. Alloys and Blends, 1995, SPE, Brookfield, Conn., pp. 88–96.
106. S.Y. Hobbs, M.E.J. Dekkers, and V.H. Watkins, *Polymer*, 29, 1598 (1988).
107. M.E. Fowler, H. Keskkula, and D.R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, 37, 225 (1989).
108. H. Keskkula, D.R. Paul, K.M. McCreedy, and D.E. Henton, *Polymer*, 28, 2063 (1987).
109. T.W. Cheng, H. Keskkula, and D.R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, 45(3), 531 (1992).
110. K. Min, J.L. White, and J.F. Fellers, *J. Appl. Polym. Sci.*, 29, 2117 (1984).
111. C.D. Han and Y.W. Kim, *J. Appl. Pol. Sci.*, 19, 2831 (1975).
112. B. Majumdar, D.R. Paul, and A.J. Oshinski, *Polymer*, 38(8), 1987 (1997).
113. I. Bruker and G.S. Balch, *Polym. Eng. Sci.*, 29(4), 258 (1989); «Study of the Dynamics and Control of a Single-Screw Extruder», paper presented at the Third Annual Meeting of the Polymer Processing Society, Stuttgart, West Germany, April, 1987.
114. B.H. Maddock, *SPEJ.*, 15, 383 (1959).
115. L.F. Street, *Int. Plast. Eng.*, 1, 289 (1961).
116. M.E.J. Dekkers, S.Y. Hobbs, I. Bruker, and V.H. Watkins, *Polym. Eng. Sci.*, 30(24), 1628 (1990).
117. W. Barentsen, P.J. Heijdenrijk, D. Heikens, and P. Piet, *British Polym. J.*, 10(1), 17 (1978).
118. G.N. Avgeropoulos, F.C. Weissart, P.H. Biddison, and G.G.A. Bohm, *Rubber Chem. Tech.*, 49(1), 93 (1976).
119. D. Heikens and W. Barentson, *Polymer*, 18, 69 (1977).
120. B.D. Favis and J.P. Chalifoux, *Pol. Eng. Sci.*, 27, 1591 (1987).
121. C.E. Scott and C.W. Macosko, *Polymer*, 35(25), 5422 (1994).
122. W.L. Nachlis, R.P. Kambour, and W.J. McKnight, *Polymer*, 35(1), 3643 (1994).
123. S.Y. Hobbs and J.L. Methe, unpublished data.
124. Y. Geerts, *ACS Polymer Preprints*, 34(2), 805 (1993).
125. S.Z.D. Cheng, R. Pan, and B. Wunderlich, *Makromol Chem.*, 189, 2443 (1988).

126. D.-W. Park and R.-J. Roe, *Macromolecules*, 24, 5324 (1991).
127. E.M. Woo and M.N. Wu, *Polymer*, 37(10), 1907 (1996).
128. H.D. Keith and F.J. Padden, Jr., *J. Appl. Phys.*, 35, 1286 (1964).
129. J. Boon and J.M. Azcue, *J. Polym. Sci.*, A-2(6), 885 (1968).
130. S. Talibuddin, L. Wu, J. Runt, and J.S. Lin, *Macromolecules*, 29(23), 7527 (1996).
131. A. Nakai, T. Shiwaku, W. Wang, H. Hasegawa, and T. Hashimoto, *Polymer*, 37(11), 2259 (1996).
132. A.J. Kovacs and S.Y. Hobbs, *J. Appl. Polym. Sci.*, 16, 301 (1972).
133. A.R. Shultz and B.M. Beach, *J. Appl. Polym. Sci.*, 21(9), 2305 (1977).
134. H. Potente and A. Rucker, *Kunststoffe Plast. Europe*, 84(4), 404 (1994).
135. D.-W. Yu, M. Essegir, and C.G. Gogos, *ANTEC '95 Proceedings of the 53rd Soc. Plas. Eng. Annual Technical Conference*, 53(1), 136 (1995).
136. S.Y. Hobbs and C.D. Robertson, unpublished results.
137. S.Y. Hobbs, *Pol. Eng. Sci.*, 32(11), 1489 (1996).
138. S.Y. Hobbs and V.H. Watkins, unpublished data.
139. L.A. Simpson, *Progress in Organic Coatings*, 6, 1 (1978).
140. S.Y. Hobbs and V.H. Watkins, unpublished data.
141. P. Beahan, M. Bevis, and D. Hull, *Phil. Mag.*, 24, 1267 (1971).
142. P. Beahan, M. Bevis, and D. Hull, *J. Mat. Sci.*, 8, 162 (1972).
143. R.P. Kambour, *Polymer*, 5, 143 (1964).
144. R.P. Kambour and A.S. Holik, *J. Polym. Sci.*, A-2(7), 1393 (1969).
145. R.P. Kambour and R.R. Russell, *Polymer*, 12, 237 (1973).
146. A.S. Holik, R.P. Kambour, S.Y. Hobbs, and D.G. Fink, «Grinding and Polishing Techniques for Thin Sectioning of Polymeric Materials for Transmission Light Microscopy», in *Microstructural Science*, Vol. 7, Elsevier, North Holland, 1979.
147. T. Kurauchi and T. Ohta, *J. Mat. Sci.*, 19, 1699 (1984).
148. J.W. Hwang, S.D. Park, K. Cho, J.K. Kim, C.E. Park, and T.S. Oh, *Polymer*, 38(8), 1835 (1997).
149. G.H. Michler, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, B35(3&4), 329 (1996).
150. S.Y. Hobbs, *Rev. Sci. Instrum.*, 53, 1097 (1982).
151. B.D. Lauterwasser and E.J. Kramer, *Phil. Mag.*, A39, 469 (1979).
152. A.M. Donald and E.J. Kramer, *J. Mat. Sci.*, 17, 1871 (1982).
153. A. Takahara, K. Tanaka, S.-R. Ge, and T. Kajiyama, *ACS Polymer Preprints*, 37(2), 589 (1996).
154. T. Kajiyama, K. Tanaka, S.-R. Ge, and A. Takahara, *Prog. Surf. Sci.*, 52(1), 1 (1996).
155. B. Nysten, R. Legras, and J.-L. Costa, *J. Appl. Phys.*, 78(10), 5953 (1995).
156. R.F. Saraf, *Macromolecules*, 26, 3623 (1993).
157. R.M. Rynders, C.R. Hegedus, and A.G. Gilicinski, *J. Coating Tech.*, 67(845), 59 (1995).
158. F. Lisy, A. Hiltner, E. Baer, J.L. Katz, and E. Meunier, *J. Appl. Pol. Sci.*, 52, 329 (1994).
159. A. Garton, D.N. Batchelder, and C. Cheng, *J. Appl. Spectrosc.*, 47(7), 922 (1993).
160. H. Ade, A.P. Smith, S. Cameron, R. Cielsinski, G. Mitchell, B. Hsiao, and E. Rightor, *Polymer*, 36, 1843 (1991).

161. H. Ade, «X-ray Microscopy: A Novel, Low Damage Approach to Core Excitation Spectroscopy at High Spatial Resolution», *Proceedings Microscopy and Microanalysis 1996*, August, 1996, p. 156.
162. K. Siangchaew, J. Bentley, and M. Libera, «Energy Filtered Imaging of Polymer Microstructure», *Proceedings Microscopy and Microanalysis 1996*, August, 1996, p. 162.
163. E. Hall and G. Hutchins, «Energy-Filtered Imaging of Constituent Phases in Polymer Blends», *Proceedings Microscopy and Microanalysis 1996*, August, 1996, p. 164.

# 10. Вязкоупругие характеристики смесей полимеров

Дуглас С. Калика

## I. Термический анализ смесей твердых полимеров

Исследование переходов, связанных с подвижностью, в смесях твердых полимеров может дать ценную информацию о фазовом состоянии и морфологии смеси в зависимости от ее состава и предыстории переработки. В этом контексте особый интерес вызывает поведение перехода в стеклообразное состояние в смеси. Характеристические трансляционные и вращательные движения, связанные с переходом стекло–каучук, отражают локальное окружение, в котором находятся сегменты релаксирующей цепи, и тем самым предоставляют важную информацию, касающуюся взаимодействий, взаиморастворимости и/или возможном фазовом разделении компонентов смеси.

Наиболее удобным методом для определения перехода в стеклообразное состояние в твердых полимерных смесях всегда была дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). ДСК имеет много преимуществ при исследовании термических переходов в полимерных смесях, самыми важными из которых являются простота применения и минимальные требования к приготовлению образца и его количеству. К недостаткам традиционной ДСК относится дополнительное тепловое воздействие при проведении ДСК эксперимента и ограниченный диапазон доступных временных интервалов измерений.

Непрерывное совершенствование приборов и микропроцессорного управления, которые происходили в течение последних двух десятилетий, привели к резкому расширению применения динамического термического анализа для изучения подвижности в твердых полимерах. Динамический механический термический анализ сейчас является стандартным компонентом многих академических и промышленных систем термического анализа, а диэлектрическая спектроскопия все больше применяется в различных областях исследования полимеров. Оба метода имеют



высокую чувствительность при определении связанных с подвижностью переходов в твердых полимерах, и они обладают большей гибкостью, чем традиционная калориметрия. Главными преимуществами этих методов являются широкий диапазон доступных частот в эксперименте и возможность изучения индивидуальных переходов в частотном интервале при изотермических условиях. Последнее обстоятельство обеспечивает лучший контроль термической предыстории, связанной с проведением измерений, и позволяет выполнять эксперимент в условиях, наиболее близких к термическому равновесию.

В этой главе будет сделан обзор применений метода динамического термического анализа для исследования смесей твердых полимеров. Наше внимание будет сфокусировано на переходе стекло–каучук в смесях и ее связи со взаиморастворимостью и фазовым поведением. Мы обсудим теорию и методологию экспериментов как по диэлектрическому, так и по динамическому механическому анализу, а также коснемся сильных и слабых сторон этих методов. Затем мы рассмотрим подробно две области текущих исследований, а именно динамическую неоднородность в полимерных смесях и полимерные смеси с кристаллизующимися компонентами.

## II. Переход в стеклообразное состояние в полимерных смесях

Переход в стеклообразное состояние смесей твердых полимеров в течение длительного времени рассматривался как мера взаиморастворимости компонентов, поскольку каждый такой переход в смеси отражает определенное окружение для сегментальной релаксации (то есть фазу) в пространственном масштабе, характерном для сегментальных движений. Появление единственного, достаточно резкого перехода в стеклообразное состояние при температуре, близкой к  $T_g$  чистых компонентов, является свидетельством молекулярной однородности, тогда как наличие множественных  $T_g$  указывает на мультифазное разделение или частичную взаиморастворимость компонентов смеси [1–4]. В литературе была развернута интенсивная дискуссия об уровне диспергирования, необходимом для получения одиночной  $T_g$  при сегментальном движении, связанном с переходом в стеклообразное состояние в доменах размером от 2 до 15 нм [4]. Хотя наблюдение одиночной температуры стеклования не дает термодинамического основания для утверждения о взаиморастворимости компонентов, применение независимых методов, таких как рассеяние нейтронов и флуоресцентная спектроскопия, подтвердило наличие корреляции между проявлением одиночной  $T_g$  и эффективным смешением на молекулярном уровне [5].

Ограниченность, присущая критерию одиночной  $T_g$  для оценки взаиморастворимости полимерных смесей, обсуждалась Карашем с сотр. [2, 3]. В общем случае,  $T_g$  отдельных компонентов должны отличаться друг от друга не менее чем на 20 °C, чтобы обеспечить адекватное разрешение между, возможно, перекрывающимися релаксациями во взаимонерастворимых или частично взаиморастворимых полимерных смесях. Кроме того, оба компонента должны присутствовать в количестве, до-



статочном для регистрации, а содержание меньшего компонента должно быть как минимум от 10 до 20 %вес. При использовании диэлектрического или динамического механического методов исследователь должен принимать во внимание возможность большой несоразмерности релаксационных откликов отдельных компонентов. Например, в диэлектрических измерениях регистрация сегментального движения требует выравнивания чистого диполя на полимерной цепи; интенсивность наблюдаемой релаксации зависит от величины диполя и испытывает влияние со стороны внутри- и межмолекулярных корреляций [6]. В экстраординарных случаях только один из компонентов может быть диэлектрически активным, и появление одиночного перехода стекло–каучук не обязательно связано со взаиморастворимостью в смеси. В таких ситуациях для распознавания фазового поведения можно использовать другие признаки релаксации, например, температуру и ширину релаксационного перехода. Именно способность таким образом избирательно определять релаксационные характеристики отдельных компонентов являются одним из преимуществ диэлектрической спектроскопии при экспериментальном исследовании полимерных смесей.

Регистрация одиночной  $T_g$  или множественных  $T_g$  посредством термического анализа дает важные сведения о составе отдельных аморфных фаз, присутствующих в материале. Для предсказания  $T_g$  во взаиморастворимых смесях полимеров было предложено несколько теоретических и эмпирических уравнений, в которых учитывались состав смеси,  $T_g$  отдельных компонентов и природа взаимодействий между этими компонентами [7–18]. Многие из этих соотношений первоначально были выведены для предсказания  $T_g$  в статистических сополимерах, но оказались применимыми также ко взаиморастворимым смесям полимеров.

Самые первые выражения были получены из рассмотрения объемной аддитивности («модели свободного объема») [7] или гибкости цепи при  $T_g$  [9]. Гордон и Тэйлор, и независимо ДиМарцио и Гиббс получили идентичные выражения, различающиеся только физическим смыслом коэффициента  $K$ :

$$T_g = \frac{\omega_1 T_{g1} + K \omega_2 T_{g2}}{\omega_1 + K \omega_2}. \quad (10.1)$$

В этом уравнении  $\omega_1$ ,  $\omega_2$ ,  $T_{g1}$  и  $T_{g2}$  — весовые доли и температуры стеклования для компонентов 1 и 2, соответственно. В уравнении Гордона–Тэйлора  $K = (\rho_1 \Delta\alpha_2 / \rho_2 \Delta\alpha_1)$ , где  $\rho_i$  представляет плотность  $i$ -ой компоненты, а  $\Delta\alpha_i$  связано со ступенчатым изменением коэффициента теплового расширения при переходе в стеклообразное состояние, то есть,  $\Delta\alpha_i = \alpha_i^L - \alpha_i^G$ . В предположении, что  $\rho_1/\rho_2 \cong 1$ , а  $\Delta\alpha_i T_{gi}$  — постоянной [19, 20],  $K \cong T_{g1}/T_{g2}$ , и получается уравнение Фокса [8]:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{\omega_1}{T_{g1}} + \frac{\omega_2}{T_{g2}}. \quad (10.2)$$

Это простое выражение для предсказания  $T_g$  ведет к отрицательному отклонению от линейного закона для смесей (то есть линейного изменения  $T_g$  с соста-

вом), и оно справедливо для смесей, в которых специфические взаимодействия полимер–полимер слабы. Уравнение Гордона–Тэйлора было модифицировано Кваем, который учел эффекты полимер–полимерных взаимодействий, в результате чего получил:

$$T_g = \frac{\omega_1 T_{g1} + K \omega_2 T_{g2}}{\omega_1 + K \omega_2} + q \omega_1 \omega_2, \quad (10.3)$$

где  $q$  отражает природу и интенсивность этих взаимодействий [15, 16].

Когда  $K = 1$ , уравнение (10.3) упрощается к виду, первоначально предложенному Дженкелем и Хейшем [21].

Коучмен [11] вывел выражение для  $T_g$  во взаиморастворимых смесях, основываясь на непрерывности экстенсивных термодинамических свойств при переходе в стеклообразное состояние:

$$\ln T_g = \frac{\omega_1 \Delta C_{p1} \ln T_{g1} + \omega_2 \Delta C_{p2} \ln T_{g2}}{\omega_1 \Delta C_{p1} + \omega_2 \Delta C_{p2}}. \quad (10.4)$$

В этом выражении  $\Delta C_{pi}$  — величина ступенчатого увеличения теплоемкости при  $T_{gi}$ . Применение правила Симхи–Бойера ( $\Delta C_{pi} T_{gi} = \text{const}$ ) [19, 20] к уравнению (10.4) ведет к выражению Утрацкого–Джукса [14]:

$$\frac{(\ln T_g)}{T_g} = \frac{\omega_1 \ln T_{g1}}{T_{g1}} + \frac{\omega_2 \ln T_{g2}}{T_{g2}}. \quad (10.5)$$

Или же, если отношение  $T_{g1}/T_{g2}$  близко к единице, логарифмические члены в (10.4) можно аппроксимировать таким образом, что получается выражение, идентичное уравнению, первоначально выведенному Вудом [22]:

$$T_g = \frac{\omega_1 \Delta C_{p1} T_{g1} + \omega_2 \Delta C_{p2} T_{g2}}{\omega_1 \Delta C_{p1} + \omega_2 \Delta C_{p2}}. \quad (10.6)$$

Уравнение (10.6) имеет такой же вид, и (10.1), в котором  $K = C_{p1}/\Delta C_{p2}$ . Введение в это выражение правила Симхи–Бойера приводит к уравнению Фокса.

Для образования взаиморастворимых полимерных смесей необходимо, чтобы свободная энергия смешения  $\Delta G_{\text{mix}}$  была отрицательной. В смесях высокополимеров комбинаториальная энтропия смешения пренебрежимо мала, поэтому для взаиморастворимости необходима экзотермическая энтальпия смешения. Возможные взаимодействия, ведущие к  $\Delta H_{\text{mix}} < 0$ , включают диполь-дипольные взаимодействия, водородную связь и специфическое комплексообразование. Лю и Вайс [18] недавно предложили всеобъемлющее термодинамическое выражение для предсказания  $T_g$  во взаиморастворимых бинарных полимерных смесях, в котором путем включения параметра взаимодействия Флори–Хаггинса  $\chi$  учитывается сила взаимодействия полимер–полимер. Это уравнение способно предсказывать

как отрицательные, так и положительные отклонения от правила линейного смешения, а выражения, рассмотренные выше (то есть уравнения Фокса, Гордона–Тэйлора, Коучмена и Квая), получаются как частные случаи. В этом контексте поведение  $T_g$  в зависимости от состава взаиморастворимых смесей может быть соотнесено со смесями трех категорий: смеси с очень слабыми или неспецифическими взаимодействиями, смеси с относительно слабыми взаимодействиями и смеси с сильными специфическими взаимодействиями. Слабо взаимодействующие смеси проявляют отрицательное отклонение от линейного смешения, и они хорошо описываются соответствующей формой уравнения Гордона–Тэйлора. Примерами могут служить смеси изотактического и синдиотактического ПММА (не имеют специфических взаимодействий) [23] и другие широко известные взаиморастворимые комбинации, такие как ПС–поли-2,6-диметил-1,4-фениленоксид (ПФО) [24], ПС–поливинилметилэфир (ПВМЭ) [25] и полиэтиленоксид (ПЭО)–ПММА [26]. Бинарные смеси с сильными специфическими взаимодействиями обычно проявляют положительные отклонения  $T_g$ , и такое поведение хорошо описывается данной моделью. Отличным примером этого могут служить смеси на основе электронных донорно-акцепторных комплексов, на что указывал Персес [27].

### III. Методы описания вязкоупругих характеристик

Как отмечалось выше, динамический термический анализ является прямым и чувствительным методом для регистрации связанных с подвижностью переходов в твердых полимерах. В частности, диэлектрическую спектроскопию и динамический механический термический анализ можно использовать для изучения процессов сегментальной релаксации, связанных с переходами стекло–каучук и переходами ниже температуры стеклования в смесях твердых полимеров; характеристики этих релаксаций связаны с локальным окружением релаксирующих сегментов цепей, и они дают информацию о взаиморастворимости и молекулярной неоднородности полимерной смеси. В этом разделе мы рассмотрим фундаментальные аспекты диэлектрической релаксационной спектроскопии и динамического механического термического анализа. Дополнительные сведения читатель может найти в различных обстоятельных обзорах и книжных публикациях [6, 28–37].

#### А. Диэлектрическая релаксационная спектроскопия

Когда материал помещается в электрическое поле, то все заряженные группировки начинают движение вдоль направления поля и тем самым вызывают электрическую поляризацию материала. Эта поляризация может быть результатом локальных электронных искажений (*индуцированная дипольная поляризация*), выравнивания молекулярных диполей (*ориентационная поляризация*) или миграции или захвата мобильных носителей заряда (*межфазная поляризация*). Регистрация сегментальных релаксаций (то есть перехода в стеклообразное состояние) в твер-

дых полимерах связана с ориентационной поляризацией и требует выравнивания чистого диполя (*net dipole*) на полимерной цепи. Во многих распространенных полимерах, таких как ПЭ, ПП и ПС, таких дипольных групп не имеется, и необходима химическая модификация (например, окисление, хлорирование), чтобы сделать эти материалы диэлектрически активными.

В статическом диэлектрическом эксперименте поляризацию  $P$  материала можно выразить в терминах диэлектрического смещения как

$$D = E + 4\pi P, \quad (10.7)$$

где  $E$  — напряженность приложенного электрического поля.

Диэлектрическое смещение можно также определить через статическую диэлектрическую проницаемость как

$$D = \epsilon_s E. \quad (10.8)$$

В диэлектрической спектроскопии накладывается периодическое (переменное) электрическое поле, так что

$$E = E_o e^{i\omega t}, \quad (10.9)$$

где  $\omega/2\pi$  — частота в циклах в секунду (Гц).

Диэлектрическое смещение, которое отражает комплексный диэлектрический отклик материала, можно записать как

$$D = D_o e^{i(\omega t - \delta)}, \quad (10.10)$$

где  $\delta$  — угол отставания по фазе.

Тогда комплексная диэлектрическая проницаемость выражается как:

$$\epsilon^* = \frac{D_o e^{i(\omega t - \delta)}}{E_o e^{i\omega t}} = \epsilon_o e^{-i\delta} = \epsilon_o (\cos \delta - i \sin \delta) = \epsilon' - i\epsilon''. \quad (10.11)$$

$\epsilon'$  (реальная часть) называется *диэлектрической постоянной*, а  $\epsilon''$  (мнимая часть) носит название *диэлектрические потери*. Отношение  $\epsilon''$  к  $\epsilon'$  — это коэффициент диссипации:

$$\frac{\epsilon''}{\epsilon'} = \tan \delta. \quad (10.12)$$

При очень продолжительных временах ( $\omega \rightarrow 0$ ) материал становится полностью *отрелаксированным*, и  $\epsilon' = \epsilon_s = \epsilon_R$ . При коротком масштабе времени ( $\omega \rightarrow \infty$ ) материал находится в *неотрелаксированном* или замороженном состоянии, и  $\epsilon' = \epsilon_\infty = \epsilon_U$ . Величина конкретной релаксации определяется разностью двух предельных значений:  $\Delta\epsilon$  (интенсивность диэлектрической релаксации) =  $\epsilon_R - \epsilon_U$ .

Диэлектрическая проницаемость во временной области (домене)  $\epsilon(t)$  может быть связана с комплексной проницаемостью в частотной области (домене)  $\epsilon^*(\omega)$  через соответствующее Фурье-преобразование:

$$\frac{\varepsilon^*(\omega) - \varepsilon_U}{\varepsilon_R - \varepsilon_U} = 1 - i\omega \int_0^{\infty} \Phi(t) \exp(-i\omega t) dt, \quad (10.13)$$

где  $\Phi(t)$  — нормализованная функция диэлектрического затухания:

$$\Phi(t) = \frac{\varepsilon(t) - \varepsilon_U}{\varepsilon_R - \varepsilon_U}. \quad (10.14)$$

В этой функции зависящая от времени диэлектрическая проницаемость отражает релаксацию, которая происходит после того, как постоянное электрическое поле снимается с полностью поляризованного материала в момент  $t = 0$  [33]. Простейшая физически реалистическая форма для  $\Phi(t)$  следующая:

$$\Phi(t) = \exp(-t/\tau). \quad (10.15)$$

Она отвечает модели Дебая для одиночного времени релаксации, с характеристическим временем релаксации  $\tau$ . Введение этой формы  $\Phi(t)$  в уравнение (10.13) дает явные выражения для диэлектрической постоянной и потерь в частотном домене:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_U + \frac{(\varepsilon_R - \varepsilon_U)}{1 + i\omega\tau}; \quad (10.16a)$$

$$\varepsilon' = \varepsilon_U + \frac{(\varepsilon_R - \varepsilon_U)}{1 + \omega^2\tau^2}; \quad (10.16b)$$

$$\varepsilon'' = \frac{(\varepsilon_R - \varepsilon_U)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}. \quad (10.16c)$$

Предлагались эмпирические модификации (10.16a) с целью совместить (недебаевское) релаксационное уширение и высокочастотную временную задержку, которая обычно встречается в диэлектрических дисперсиях твердых полимеров. Наиболее общей из этих модификаций является функция Хаврильяка–Негами [38]:

$$\varepsilon^* = \varepsilon_U + \frac{(\varepsilon_R - \varepsilon_U)}{[1 + (i\omega\tau)^\beta]^\alpha}. \quad (10.17)$$

Функция Хаврильяка–Негами учитывает уширение и задержку релаксации в частотном домене посредством введения двух подгоночных параметров  $\beta$  и  $\alpha$  соответственно. Эмпирические релаксационные функции предлагались также для временного домена. Функция Кольрауша–Уильямса–Уаттса (KWW) вводит «растянутую экспоненту» для описания зависящего от времени диэлектрического затухания [39]:

$$\Phi(t) = \exp[-(t/\tau)^\beta]. \quad (10.18)$$

Характеристики функции  $KWW$  и ее трансформацию в частотный домен подробно рассматривал Уильямс [31].

На рис. 10.1 представительные диэлектрические данные для аморфного инженерного пластика полиэфиримида (ПЭИ) показаны изохронными графиками зависимости диэлектрической постоянной ( $\epsilon'$ ) и диэлектрических потерь ( $\epsilon''$ ) от температуры. Диэлектрические характеристики ПЭИ в смесях с полиэфирэфиркетонам обсуждаются в разделе V. Ступенчатое возрастание  $\epsilon'$  наблюдается вблизи перехода в стеклообразное состояние, что отражает ориентацию подвижных дипольных сегментов в полимерной цепи при  $T_g$ ; этот рост сопровождается максимум  $\epsilon''$ , который сдвигается в сторону высоких температур с увеличением частоты. Диэлектрическая температура стеклования  $T_\alpha$  определяется положением максимума кривой диэлектрических потерь при подходящей частоте проведения опыта (например, 1 кГц). Сильное увеличение диэлектрических потерь при низких частотах и высоких температурах происходит в результате проводимости постоянного тока, что может скрыть отклик от сегментальной релаксации. В то время как чистый постоянный ток не дает вклада в  $\epsilon'$ , на низких частотах и при высоких температурах обычно возникает межфазная поляризация, которая может оказывать сильное влияние как на диэлектрическую постоянную, так и на диэлектрические потери. Происхождение межфазной поляризации связано с накоплением подвижных заряженных групп на внутренних межфазных границах или на поверхности испытательных электродов. В многофазных смесях аморфных полимеров или смесях, содержащих кристаллические фазы, накопление заряда может происходить на фазовых границах, и это приводит к сильному пограничному поляризационному отклику. Такой отклик часто бывает трудно отделить от сегментальной релаксации (то есть перехода в стеклообразное состояние) различных аморфных фаз, присутствующих в образце.

Доступность диэлектрического термического анализа для изучения полимеров и их смесей значительно возросла за последнее десятилетие в связи с появлением нескольких промышленных систем, выполняемых «под ключ». Главным преимуществом диэлектрической спектроскопии при исследовании смесей твердых полимеров является широкий диапазон доступных экспериментальных частот, что обеспечивает полный захват всех сегментальных релаксаций при изотермических условиях опыта. Диапазон измерений примерно от 1 до  $10^6$  Гц становится обычным, и возможно его дальнейшее расширение в сторону как низких, так и высоких частот при использовании дополнительного оборудования. Второе преимущество диэлектрического метода заключается в специфичности диэлектрического теста, то есть группы с активными диполями находятся вдоль полимерной цепи. В отличие от калориметрического или динамического механического методов, в диэлектрической спектроскопии возможно изолировать динамику конкретного (диэлектрически активного) полимера или сегмента цепи в смесях с другими полимерами, которые диэлектрически слабо активны или вообще не активны. Кроме того, диэлектрический метод можно применять для получения информации о релаксационном окружении по возрастающему диапазону эффективных размерных масштабов при рассмотрении релаксаций ниже температуры стеклования, релаксаций стекло-каучук и движений в нормальной моде (то есть конец-к-концу).

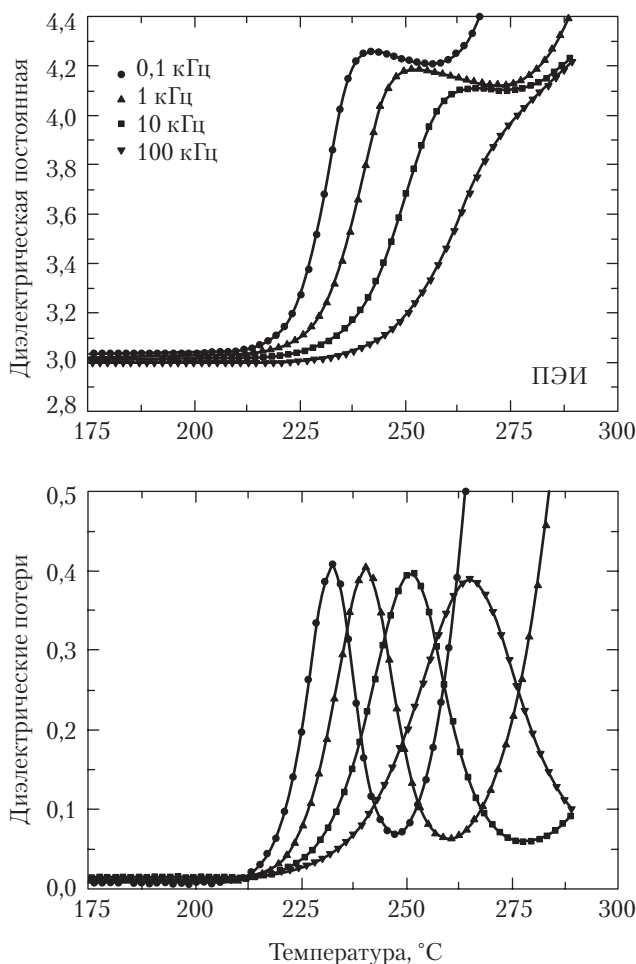


Рис. 10.1. Диэлектрическая постоянная и диэлектрические потери в зависимости от температуры ( $^{\circ}\text{C}$ ) для полиэфиримида [ПЭИ]. Частоты 0,1 (●); 1,0 (▲); 10 (■); 100 (▼) кГц. Воспроизведено из *J.F. Bristow and D.S. Kalika, Polymer, 38, 287 (1997)*

К недостаткам диэлектрического метода следует отнести несколько повышенные требования к приготовлению образца (по сравнению с калориметрией) и трудности в получении разрешения из-за межфазной поляризации Максвелла–Вагнера–Силларса (*MWS*) [40–42]. Как упоминалось выше, поляризация *MWS* встречается в многофазных образцах, в которых каждая фаза имеет свою диэлектрическую проницаемость. Накопление заряда на границах фаз приводит к поведению, подобному релаксации, и характеристики поведения зависят от концентрации, формы и диэлектрических свойств отдельных фаз [29]. Поскольку проявление поляризации

*MWS* часто рассматривается как помеха при исследовании сегментальной релаксации в многофазных полимерах и смесях, недавно была сделана попытка моделировать поведение типа *MWS* при описании многофазного разделения в полимерных смесях [43, 44]. Примером такого подхода служит работа, недавно опубликованная Берсма с сотр. [45], в которой изучалось дробление жидкокристаллических волокон в полипропиленовой матрице во время переработки. Исходя из наблюдаемого отклика межфазной поляризации смеси удалось рассчитать форму включений ЖКП, которая оказалась в хорошем согласии с данными морфологических исследований, выполненных методами оптической и сканирующей электронной микроскопии.

## Б. Динамический механический термический анализ

Динамические механические исследования полимерных смесей обычно проводятся с применением методов вынужденных или, реже, свободных колебаний (например, торсионный маятник). Уравнения, описывающие эти эксперименты, аналогичны уравнениям, полученным для диэлектрической спектроскопии. В динамическом механическом эксперименте наложенное напряжение описывается как

$$\sigma = \sigma_0 e^{i(\omega t + \delta)}, \quad (10.19)$$

а возникающая деформация задается в виде

$$\varepsilon = \varepsilon_0 e^{i\omega t}. \quad (10.20)$$

Комплексный модуль можно выразить как

$$E^* = \frac{\sigma(t)}{\varepsilon(t)} = E_0 e^{i\delta} = E_0 (\cos \delta + i \sin \delta) = E' + iE'', \quad (10.21)$$

где  $E'$  (компонент в фазе) — динамический модуль упругости, а  $E''$  — (компонент не в фазе) — модуль потерь.

Фактор потерь задается формулой:

$$\frac{E''}{E'} = \tan \delta. \quad (10.22)$$

Во многих случаях данные по релаксации, полученные из динамических механических и диэлектрических экспериментов, совпадают, и они часто дают взаимодополняющую информацию об одном и том же скрытом физическом явлении. Результат динамического механического анализа не связан с конкретным структурным элементом (например, чистым диполем), а захватывает широкий спектр молекулярного движения. Кроме того, динамические механические эксперименты не усложнены влиянием возможных межфазных поляризационных явлений. Доступный частотный диапазон в этом методе уже, чем в диэлектрических методах, и в установках с вынужденными колебаниями составляет от  $10^{-2}$  до  $10^2$  Гц. Ввиду несколько огра-



ниченного диапазона частот часто применяются методы температурно-временной суперпозиции для охвата всех проявлений релаксационного поведения материала при одной опорной температуре [34, 35]. В полимерных смесях, однако, принцип температурно-временной суперпозиции следует применять с осторожностью, поскольку даже во взаиморастворимых смесях релаксационные характеристики отдельных компонентов проявляют тенденцию к термореологической усложненности, так что температурно-временная эквивалентность не соблюдается строго [46].

#### **IV. Динамическая неоднородность в смесях взаиморастворимых полимеров**

Когда аморфные полимеры смешиваются с образованием взаиморастворимой смеси, релаксация, связанная с переходом в стеклообразное состояние, оказывается более широкой, чем в чистых компонентах. Эту особенность связывают с существованием локальных флуктуаций концентрации, превышающих тепловые флуктуации и флуктуации плотности, обычно имеющие место в однородных материалах [47–49]. Эти флуктуации удерживаются во временных масштабах, превышающих время сегментального движения, так что измерения диэлектрических или динамических механических спектров отражают диапазон областей локально гетерогенных релаксаций. Некоторые из первых наблюдений этого явления, проведенные на смесях ПС и ПФО с сополимерами стирола хлорстирола [2, 48, 49], принадлежат МакНайту, Карашу и их коллегам. В целом совместимые смеси проявляют более широкие спектры диэлектрической релаксации, чем несовместимые сополимеры; эту ширину можно охарактеризовать количественно шириной пика в частотном домене или с помощью определения параметра симметричного уширения Коул-Коула ( $\beta$  в уравнении (10.17)). Для тех смесей, которые имели нижнюю критическую температуру растворения (НКТР), нагревание в области разделения фаз вело к сужению диэлектрической релаксации. Например, в случае смесей полистирола с поли-2-хлорстиролом ширина релаксации, измеренная для смесей при температуре, превышающей НКТР, была почти одинаковой с таковой, измеренной для чистого поли-2-хлорстирола, что указывает на уменьшение локальной неоднородности, испытываемой вовлеченными диполями в смеси с разделенными фазами. Подобные эффекты наблюдались также в случаях, когда фазовое разделение достигалось изменением состава сополимеров.

Релаксационное уширение во взаиморастворимых полимерных смесях было предметом неослабевающего интереса, и методы диэлектрической и динамической механической релаксации играли центральную роль в этих исследованиях. В целях упрощения интерпретации релаксационного поведения в этих системах, многие исследования проводились на взаиморастворимых бинарных смесях, содержащих только один диэлектрически или механически активный компонент; взаиморастворимость таких смесей обычно подтверждалась независимыми измерениями. Две независимые модели были предложены для описания релаксационного уширения во

взаиморастворимых полимерных смесях — мы обсудим эти модели вместе с недавними экспериментальными результатами. Сначала мы рассмотрим модель Зецше и Фишера [50], которая основывается только на существовании локальных распределений концентрации, и влияние концентрации на температуру релаксации оценивается через выражение для смешения, о котором говорилось в разделе II. Вторая модель — это модель Роланда и Нгаи [46], которая охватывает не только флуктуации концентрации, но также изменения в локальном объеме молекулярного взаимодействия, влияющие на релаксирующие сегменты цепи.

Диэлектрические данные для взаиморастворимых смесей полистирола с поливинилметилэфиром показаны на рис. 10.2, где диэлектрические потери построены в зависимости от логарифма частоты при дискретных температурах вблизи температуры стеклования [50, 51]. В этих смесях отклик диэлектрической релаксации ПС пренебрежимо мал по сравнению с таковым в ПВМЭ. Сравнение кривых потерь смесей и чистого ПВМЭ обнаруживает сдвиг релаксации к более высоким температурам из-за более высокой  $T_g$  ПС ( $T_g^{\text{ПС}} = 101^\circ\text{C}$ ,  $T_g^{\text{ПВМЭ}} = -18^\circ\text{C}$ ). Более важно то, что релаксационное уширение с увеличением содержания ПС совместимо с наличием флуктуаций концентрации во взаиморастворимых смесях.

Зецше и Фишер [50] смоделировали это поведение, допустив существование субобъемов, в которых распределение концентраций описывается гауссовой функцией. Температура стеклования в каждом субобъеме зависит от концентрации в нем, и ее можно предсказать, воспользовавшись соотношением Брекнера [17]. Внутри каждого субобъема форма релаксационной кривой  $\epsilon''(\omega)$  описывается уравнением Хаврильяка–Негами для чистого ПВМЭ, то есть не вводится никаких модификаций для учета потенциально возможных изменений в локальном релаксационном окружении диполей ПВМЭ. Температурно-временное поведение смеси встроено в модель через уравнение Уильямса–Лэндела–Ферри.

Общее релаксационное поведение смесей ПС–ПВМЭ хорошо описывается этой моделью (см. сплошные кривые на рис. 10.2). Первичный подгоночный параметр, необходимый для построения кривых диэлектрических потерь — это среднеквадратичная флуктуация концентрации  $\langle(\delta\phi)^2\rangle$ , и этот параметр можно использовать для оценки приблизительного объема кооперативной дипольной релаксации вблизи температуры стеклования. Для температурного диапазона  $T_g + 20\text{ K} < T < T_g + 60\text{ K}$  радиус этого объема был оценен величиной от 3 до 6 нм, и он уменьшался с температурой. Модель Фишера столь же успешно была применена к смесям полистирола со статистическими сополимерами циклогексилакрилата и бутилметакрилата [52].

Интересной проверкой модели Фишера служит возможность релаксационного уширения во взаиморастворимых смесях, в которых компоненты имеют очень близкие температуры стеклования. Например, Алегрриа с сотр. [53] представлял кривые релаксационных потерь для  $\alpha$ -релаксации в смесях полиэпихлоргидрина с ПВМЭ — сочетание, в котором два компонента имеют почти совпадающие температуры стеклования. Хотя эти два диэлектрически активных полимера показывают существенно различающиеся формы релаксационных кривых (то есть различные величины параметра  $\beta'$  в модели Кольрауша–Уильямса–Уаттса), динамическая гетерогенность, обычно присущая таким смесям, здесь отсутствует. Отсутствие

на опыте релаксационного уширения в данном случае находится в согласии с моделью Фишера, в которой за уширенный спектр релаксаций полностью отвечает распределение локальных температур релаксации, вызванное флуктуациями концентраций, то есть данный результат предсказуем. Напротив, это противоречит модели, развитой Роландом и Нгаи, в которой изменения в локальных взаимодействиях должны, по определению, вести к релаксационному уширению даже в отсутствии различий величины  $T_g$  в компонентах смеси.

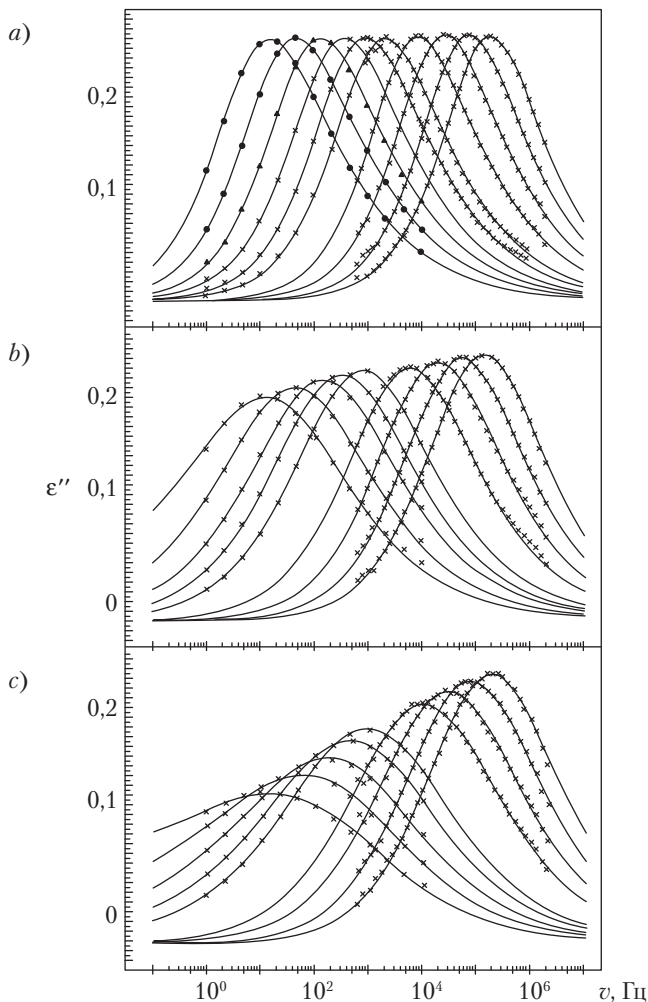


Рис. 10.2. Зависимость диэлектрических потерь от логарифма частоты для  $\alpha$ -релаксации в ПВМЭ и смесях ПС с ПВМЭ: *a* — чистый ПВМЭ; *b* — смесь ПВМЭ-ПС,  $\phi_{\text{ПС}} = 0,2$ ; *c* — смесь ПВМЭ-ПС,  $\phi_{\text{ПС}} = 0,4$ . Сплошные (изотермические) кривые представляют результат подгонки по модели флуктуаций концентрации Зецше и Фишера [50]; соответствующие температуры приведены в [50]

Обобщенные зависимости динамического модуля упругости и модуля потерь для взаиморастворимых смесей 1,2-полибутадиена (ПБ) с 1,4-полиизопреном [ПИП] показаны на рис. 10.3. Здесь вновь хорошо видно релаксационное уширение для смесей различных составов, и оно особенно велико при содержании в смеси 75 %вес. ПБ. Эти данные проанализировали Роланд и Нгаи [46] с помощью своей модифицированной модели взаимодействия гомополимеров, допустив, что наблюдаемое в смесях релаксационное уширение возникает не только из-за флуктуаций концентраций, но также вследствие наличия распределения в локальном окружении релаксирующих сегментов цепей. Степень межмолекулярного взаимодействия выражается через параметр взаимодействия  $n$  в развернутой экспоненциальной функции Кольрауша–Уильямса–Уаттса

$$E(t) = E(0) \exp [-(t/\tau)^{1-n}]. \quad (10.23)$$

Параметр взаимодействия отражает степень межмолекулярной кооперативности, присущей данному релаксационному процессу, причем более высокие значения  $n$  отвечают большей степени кооперативности и, соответственно, большему спектральному уширению. Для кривых чистых компонентов, показанных на рис. 10.3,  $n_{\text{ПВЭ}} = 0,74$  и  $n_{\text{ПИП}} = 0,50$ , что соответствует более широкой кривой потерь, наблюдаемой для ПВЭ.

В первых попытках подгонки кривых потерь по модели взаимодействия использовались простые взвешенные релаксации чистых компонентов, такие как:

$$E(t) = E_{\text{ПВЭ}}(0) \exp [-(t/\tau_{\text{ПВЭ}})^{1-n_{\text{ПВЭ}}}] + E_{\text{ПИП}}(0) \exp [-(t/\tau_{\text{ПИП}})^{1-n_{\text{ПИП}}}] \quad (10.24)$$

где  $E_{\text{ПВЭ}}(0)$  и  $E_{\text{ПИП}}(0)$  пропорциональны концентрации.

Уравнение (10.24) основано на допущении, что даже в смеси все сегменты данного компонента релаксируют одинаково. Результаты такого приближения демонстрируются на рис. 10.4 точечными кривыми, и они ясно показывают, что простое взвешивание релаксаций чистых компонентов неспособно отразить сильное релаксационное уширение, имеющееся в смесях. Разумно было ожидать, что флуктуации локальных концентраций, имеющиеся в смесях, приведут к распределению объемов спаривания, и этот аспект был введен в модель:

$$E(t) = \sum_i E_i(0) \int_0^1 \exp [-a_i(n_i - \bar{n}_i)^2] \times \exp [-(t/\tau_i)^{1-n_i}] dn_i. \quad (10.25)$$

В результате было получено гораздо лучшее соответствие данным по потерям, что показано на рис. 10.4 сплошными линиями.

Модель взаимодействия успешно применялась для обработки диэлектрических и динамических механических данных по многим системам смесей, включая ПС–ПВМЭ [54] и ПС–тетраметилбисфенол А карбонат [55]. В последнем случае комбинированные измерения диэлектрических и динамических механических характеристик были использованы для разрешения динамики отдельных компонентов в смеси.

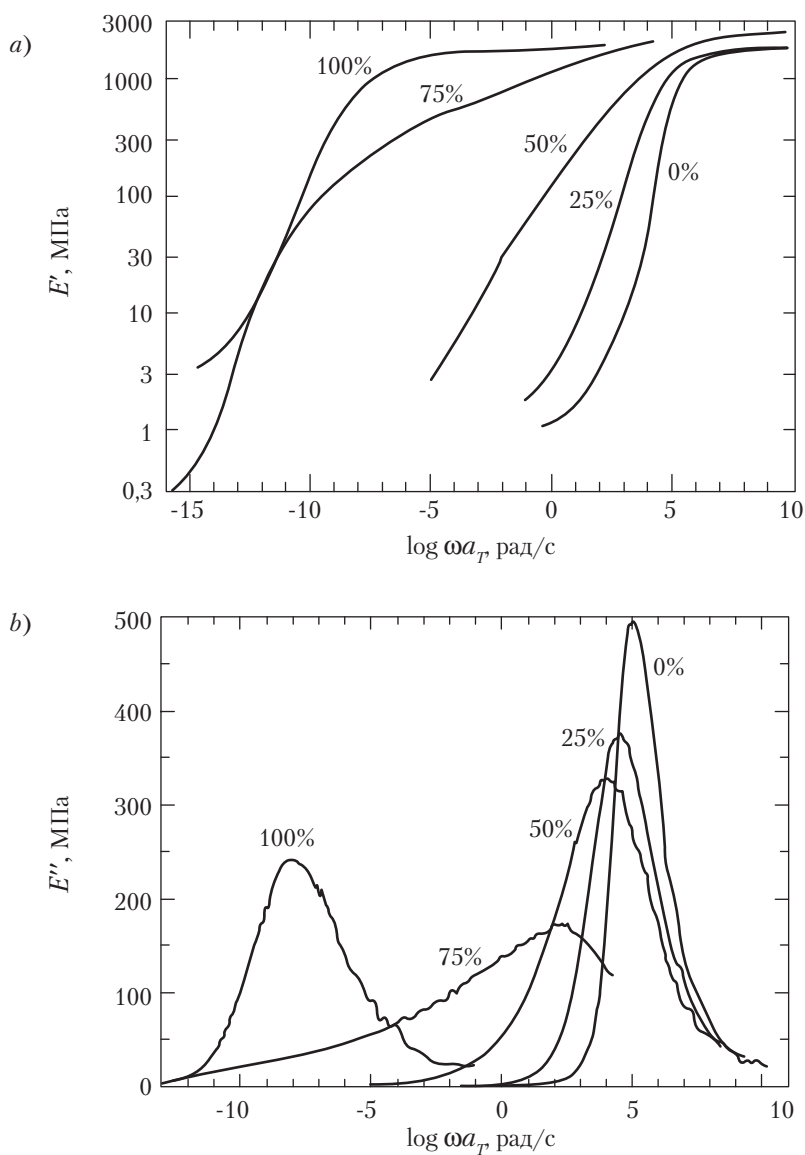


Рис. 10.3. Обобщенные кривые динамического модуля упругости для смесей ПБ с ПИП, полученные путем температурно-временной суперпозиции (температура приведения  $-40^{\circ}\text{C}$ ). Весовой процент ПБ приведен на рисунках: а — динамический модуль упругости ( $E'$ ) в зависимости от  $\log(\omega a_T)$ ; б — модуль потерь ( $E''$ ) в зависимости от  $\log(\omega a_T)$

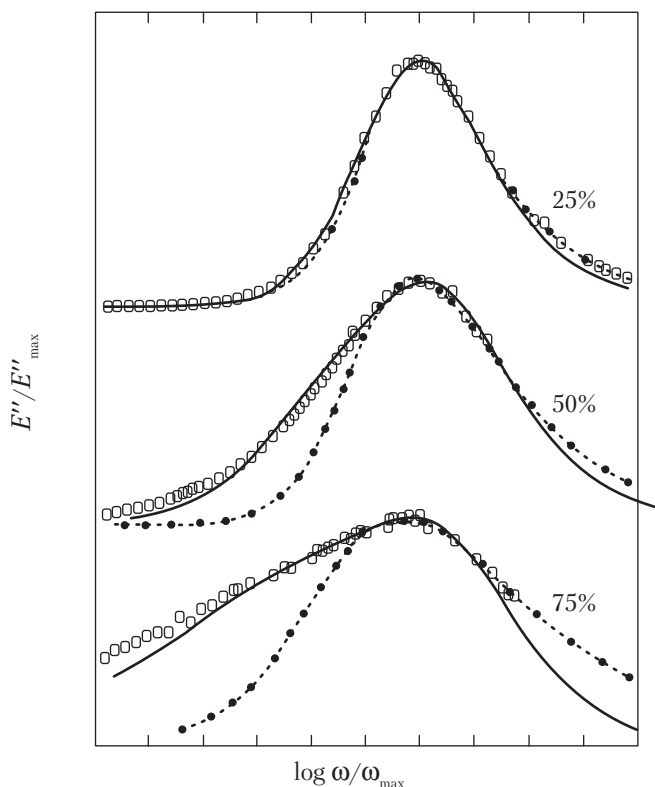


Рис. 10.4. Пик модуля потерь в зависимости от нормализованной частоты для смесей ПВЭ с ПИП. Кривые показывают результат подгонки по модели взаимодействия Роланда и Нгаи [46]. Точечные кривые ( $\cdots$ ) были рассчитаны по уравнению (10.24), предполагающем эквивалентность релаксаций отдельных компонентов. Сплошные кривые (—) были рассчитаны по уравнению (10.25), включающем неоднородность распределения времен релаксаций для обоих компонентов

## V. Полимерные смеси с кристаллизующимися компонентами

Важной категорией полимерных смесей, которые интенсивно изучались диэлектрическими и динамическими механическими методами, являются взаиморастворимые в расплаве полимерные смеси, содержащие один кристаллизующийся компонент (см. главу 6 и [31]). Морфология и динамика образующихся кристаллических твердых тел представляет интерес не только в отношении возникающих макроскопических свойств, но также в отношении информации в целом о природе аморфных областей в кристаллических полимерах, которую дают такие системы. В этом разделе будет рассмотрено диэлектрическое и динамическое механическое

релаксационное поведение этих материалов с особым вниманием к двум конкретным группам кристаллизующихся смесей: смесям, содержащим гибкоцепные полимеры, и смесям на основе ароматических, полугибких полимеров.

Когда взаиморастворимые смеси кристаллизуются из расплава или аморфного каучукоподобного состояния, некристаллизующийся «растворитель» выталкивается из формирующихся кристаллов и обогащает аморфную фазу. Могут встретиться три типа морфологии, отражающие выталкивание растворителя из закристаллизованных смесей: межламеллярная, межфибриллярная (меж{ламеллярные пучки}) и межсферолитная (рис. 10.5). Возникшая морфология связана со степенью сегментального взаимодействия между отдельными компонентами, а также с кинетическими факторами, в частности, со скоростью, с которой растворитель может диффундировать из растущих кристаллических областей, если ее рассматривать относительно скорости кристаллизации. Ситуация, когда скорость кристаллизации велика по сравнению со скоростью диффузии растворителя, благоприятна для межламеллярной морфологии, а если скорость кристаллизации мала по сравнению со скоростью диффузии, то могут возникать межфибриллярная или межсферолитная морфология. Эти факторы включены в пространственный масштаб морфологии, определенный Кейтом и Падденом [58] как

$$\delta = \frac{D}{G}, \quad (10.26)$$

где  $D$  — коэффициент диффузии растворителя;  $G$  — скорость роста кристалла.

Это выражение предполагает, что если  $\delta$  меньше, чем толщина аморфной прослойки, то возникает сегрегация растворителя; когда величина  $\delta$  сравнима с размером ламеллярного пучка, то возникает межфибриллярная сегрегация. При больших  $\delta$  следует ожидать межсферолитной сегрегации.

В кристаллизующихся смесях на основе гибкоцепных компонентов кристаллизация обычно протекает таким образом, что большое количество некристаллизующегося растворителя остается между кристаллическими ламелями. В этом случае возможно полное межламеллярное расположение растворителя, что предполагает присутствие смешанной аморфной фазы между кристаллическими слоями. Однако диэлектрическое исследование смесей поливинилиденфторид-полиметилметакрилат [ПВДФ–ПММА] [59–63] и ПВДФ–полиэтилметакрилат [ПВДФ–ПЭМА] [64] выявлялись две  $\alpha_A$ -релаксации, относящиеся к двум различным некристаллическим фазам, а также дополнительная  $\alpha_C$ -релаксация, относящаяся к локальным типам движения в кристаллах ПВДФ. Это поведение смесей ПВДФ–ПЭМА показано на рис. 10.6. Более высокотемпературная  $\alpha_{A2}$ -релаксация отсутствует в чистом ПВДФ, но проявляет систематический сдвиг в сторону высоких температур при увеличении содержания ПЭМА, отражая, таким образом, переход в стеклообразное состояние однородной смешанной фазы, расположенной в середине аморфной прослойки. Низкотемпературная релаксация имеет место при температуре  $\alpha_A$  ПВДФ, и она отсутствует в смесях тех составов, в которых кристаллизация не происходит (то есть при содержании ПВДФ < 30 %вес.). Эти характеристики соответствуют активации подвижности отдельной аморфно-кристаллической

межфазной области чистого ПВДФ. Этот аморфно-кристаллический слой возникает из-за трудности нарушения порядка на поверхности кристалла, и благодаря ему происходит расслаивание кристаллизующегося и некристаллизующегося компонентов на расстоянии примерно от 1,5 до 3 нм, как показали решеточные расчеты [65, 66]. Подобное поведение наблюдалось для смесей (гибкоцепных полимеров) полиэтиленоксида и полиметилметакрилата [67–69].

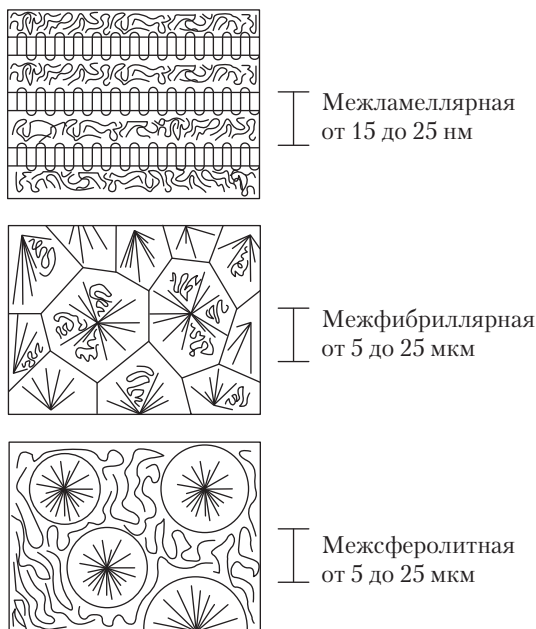


Рис. 10.5. Возможные виды сегрегации растворителя во взаиморастворимых смесях, содержащих единственный кристаллизующийся компонент: межламеллярная, межфибриллярная (меж(ламеллярные пучки)) и межсферолитная [79]

Для кристаллизующихся смесей на основе менее гибких полимеров морфология не проявляет большой степени межламеллярной сегрегации — большая часть некристаллизующегося растворителя выводится в межфибриллярные и межсферолитные прослойки. Такое поведение наблюдалось в смесях полибутилентерефталата (ПБТ) с бисфенол-А-полиакрилатом [ПАр] и полиэфирэфиркетона (ПЭЭК) с полиэфиримидом (ПЭИ). Диэлектрические и динамические механические исследования кристаллических (неперезтерифицированных) смесей ПБТ–ПАр показывают наличие двух переходов в стеклообразное состояние, связанных с двумя отдельными аморфными популяциями: смешанной межламеллярной фазы и отторгнутой фазы чистого ПАр [69–74]. Измерения, выполненные малоугловым рентгеновским рассеянием (МУРР) показали, что межламеллярное



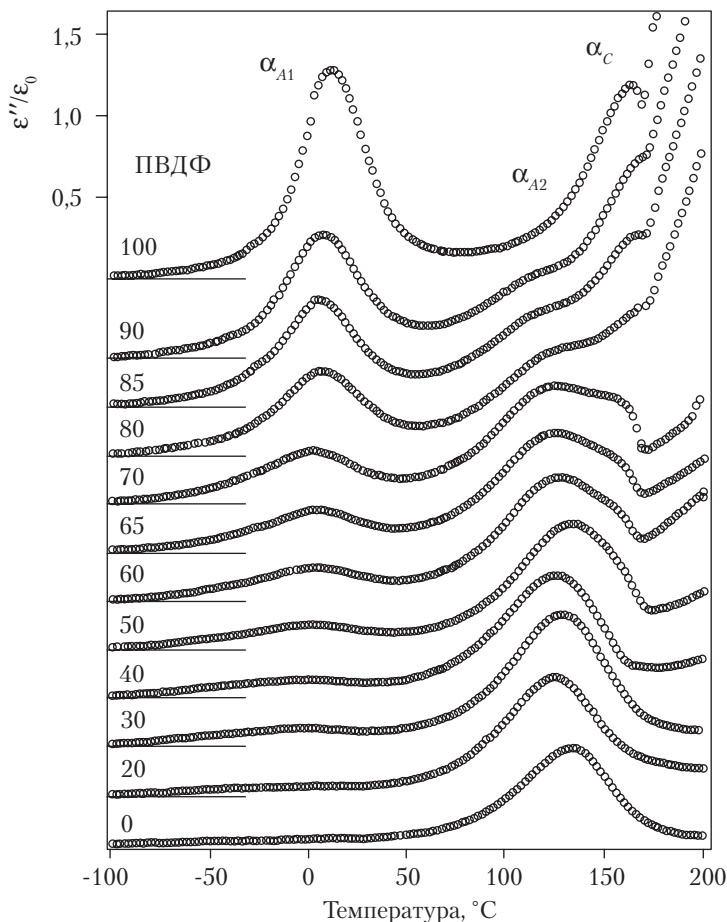


Рис. 10.6. Диэлектрические потери (200 кГц) в зависимости от температуры для смесей ПВДФ–ПЭМА [64]

внедрение ПАр имеет место при содержании ПАр меньшем или равном 40% (большой период и межламеллярная толщина растут при увеличении содержания ПАр), в то время как при более высоком содержании ПАр (большой период не зависит от содержания ПАр) наблюдается существенная межфибриллярная или межсферолитная сегрегация [74]. Свидетельств релаксации чистого ПБТ, связанной с отдельным аморфно-кристаллическим межфазным слоем, не имеется. Модельные расчеты, произведенные Кумаром и Юном [66], привели к выводу, что наблюдение отдельной аморфно-кристаллической межфазной релаксации диэлектрических и динамических механических экспериментах зависит от двух факторов: параметра взаимодействия Флори–Хаггинса  $\chi$  и члена, который описывает энергию складывания цепи компонентов,  $E_n$ . Модель предсказывает, что для смесей, имеющих более жесткие полимеры, на поверхности ламеллярных кристаллов будет су-

ществовать более толстая переходная зона порядок-беспорядок. Однако если взаимодействия между компонентами смеси достаточно сильные, то будет происходить проникновение межфазной зоны, в результате чего смешанный слой будет неотличим от объемной межламеллярной фазы. По-видимому, этот случай реализуется в смесях ПБТ–ПАР, в которых отдельный процесс релаксации промежуточной фазы чистого ПБТ не наблюдается.

Диэлектрические и динамические механические результаты для смесей ПЭЭК–ПЭИ аналогичны таковым для смесей ПБТ–ПАР [75–81]. ПЭИ — это ударопрочный инженерный пластик с температурой стеклования, значительно превышающей таковую для ПЭЭК ( $T_g^{\text{ПЭИ}} = 215^\circ\text{C}$  против  $T_g^{\text{ПЭЭК}} = 143^\circ\text{C}$ ), и смеси этих полимеров проявляют улучшенные физические свойства [75]. Присущая ПЭЭК замедленная кинетика кристаллизации позволяет получать образцы полностью аморфных смесей путем закалки расплава; результаты изохронных диэлектрических измерений для этих закаленных смесей показаны на рис. 10.7 [79]. Анализ кривых зависимости  $\text{tg } \delta$  от температуры вблизи температуры стеклования (1 Гц) обнаруживает единственный релаксационный процесс, который систематически сдвигается к более высоким температурам при увеличении содержания ПЭИ. Релаксация в смесях уширена по сравнению с релаксацией в чистых компонентах из-за флуктуаций концентрации. Плечо, видимое на высокотемпературной стороне пиков смесей (составов 75/25 и 50/50), отражает появление холодной кристаллизации в ходе нагревания в диэлектрическом эксперименте. На рис. 10.8 построен график зависимости температуры диэлектрического перехода в стеклообразное состояние ( $T_a$ ; 1 кГц) от доли ПЭИ; увеличение температуры релаксации с ростом доли ПЭИ находится в хорошем согласии с уравнением Фокса (рис. 10.2, сплошная кривая) и с известной взаиморастворимостью смеси в расплаве [75].

На рис. 10.9 и 10.10 построены, соответственно, графики зависимости диэлектрического коэффициента затухания (1 кГц) и коэффициента динамических механических потерь (1 кГц) от температуры для серии закристаллизованных в расплаве смесей ПЭЭК–ПЭИ [79, 80]. Те и другие данные показывают, что различным составам смесей (75/25 и 50/50 и 25/50 ПЭЭК–ПЭИ) отвечают два пика перехода стекло–каучук. Более низкая температура релаксации смещена относительно таковой, наблюдаемой в чистом закристаллизованном в расплаве ПЭЭК, и проявляет возрастание температуры релаксации и уменьшение амплитуды пика с увеличением содержания ПЭИ. Положение более высокой температуры релаксации не зависит от состава, и графики на обоих рисунках (диэлектрического коэффициента затухания и коэффициента динамических механических потерь) показывают температуру, очень близкую к температуре стеклования чистого ПЭИ. Интенсивность высокотемпературного процесса пропорциональна содержанию ПЭИ в смеси.

Измерения смесей ПЭЭК–ПЭИ, проведенные методом МУРР, продемонстрировали те же самые тенденции, что ранее наблюдались для смесей ПБТ–ПАР [81]: найденная на опыте длина большого периода (и длина соответствующих аморфных прослоек) лишь слегка увеличиваются с увеличением содержания ПЭИ при низких концентрациях последнего, и совсем не зависят от содержания ПЭИ при его больших концентрациях. Исследования методами оптической и электронной микро-

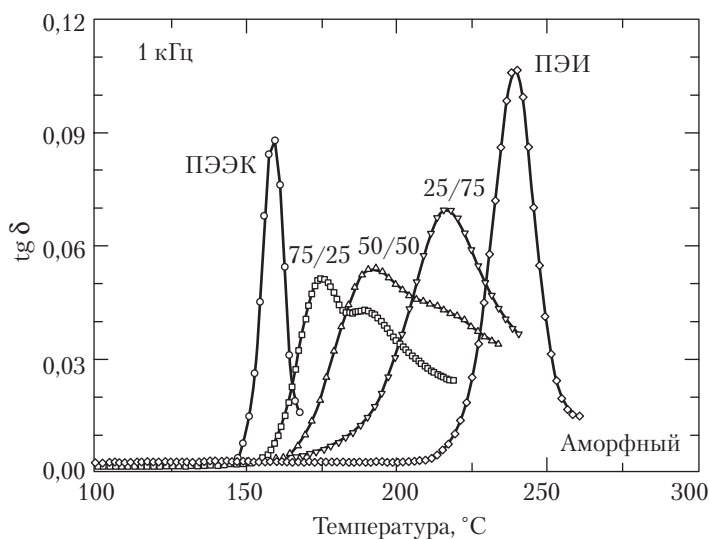


Рис. 10.7. Диэлектрический  $\text{tg } \delta$  в зависимости от температуры для аморфных ПЭЭК, ПЭИ и смесей ПЭЭК–ПЭИ различного состава [79]

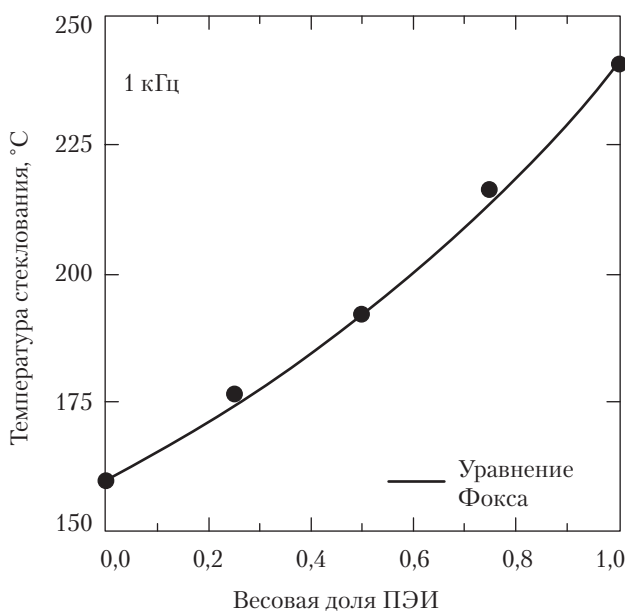


Рис. 10.8. Диэлектрическая температура стеклования (1 кГц) в зависимости от весовой доли ПЭИ для образцов закаленной аморфной смеси ПЭЭК–ПЭИ [79]

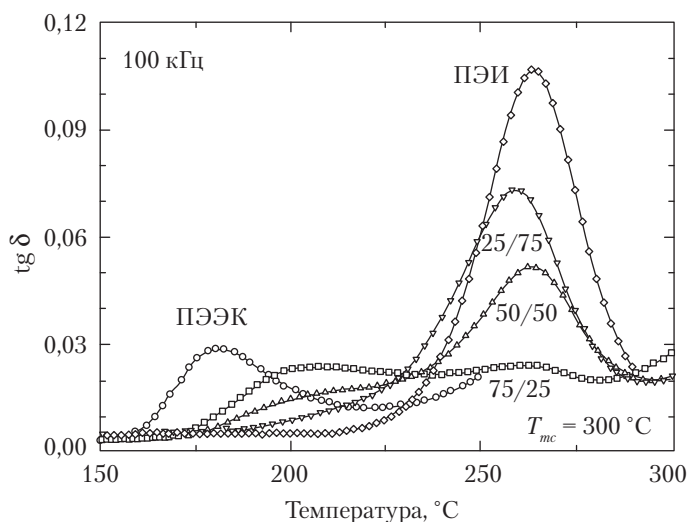


Рис. 10.9. Диэлектрический  $\text{tg } \delta$  (100 кГц) в зависимости от температуры закристаллизованных в расплаве при изотермических условиях ПЭЭК и смесей ПЭЭК–ПЭИ различных составов ( $T_{mc} = 300^\circ\text{C}$ ) [79]

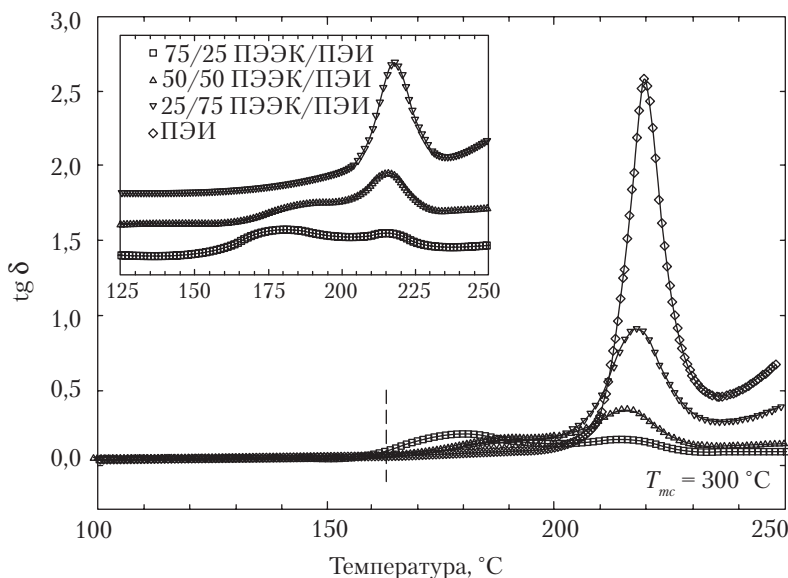


Рис. 10.10. Динамический механический  $\text{tg } \delta$  (1 кГц) в зависимости от температуры закристаллизованных в расплаве при изотермических условиях ПЭЭК и смесей ПЭЭК–ПЭИ различных составов ( $T_{mc} = 300^\circ\text{C}$ ). Пунктирная линия показывает температуру релаксации для чистого ПЭЭК. Во врезке показаны те же самые данные с вертикальным смещением, чтобы избежать наложения [80]

скопии показали, что сферолиты в этих образцах плотно заполняют пространство, то есть межсферолитная сегрегация минимальна [77]. Взятые все вместе, эти результаты говорят о том, что высокотемпературная релаксация в кривых диэлектрических и динамических механических потерь относится к фазе чистого ПЭИ, исключенной из пространства между ламеллярными пучками, поэтому она является межфибриллярной по происхождению. Низкотемпературная релаксация связана с меньшей, смешанной аморфной фазой, расположенной между кристаллическими ламелями (межламеллярная фаза). Как и в случае смесей ПБТ–ПАР, релаксация, связанная с чистой фазой между кристаллическими и аморфными областями, не обнаружена.

Дополнительные сведения о природе исключенной фазы ПЭИ были получены помещением кристаллизующихся смесей в растворитель, способный избирательно экстрагировать ПЭИ; конечной задачей этих исследований было получение микропористых мембран из ПЭЭК посредством термически-стимулированного фазового разделения [80, 82]. Данные по динамической механической релаксации для смеси ПЭЭК–ПЭИ 50/50 до и после экспозиции в дихлорметане показаны на рис. 10.11. После обработки в  $\text{MeCl}_2$  релаксационные явления, связанные с исключенной межфибриллярной фазой, больше на кривой зависимости  $\text{tg } \delta$  от температуры не проявляются. Этот результат показывает, что фактически полная экстракция исключенного межфибриллярного материала может служить основой для формирования микропор в мембранах (средний диаметр пор составляет 0,04 мкм). Интересно, что ПЭИ, локализованный в смешанных межламеллярных областях, по-видимому, остается в полученных экстракцией мембранах в прежнем состоянии: положение пика низкотемпературной релаксации не изменяется после экспозиции в  $\text{MeCl}_2$ .

Разделение фаз в смесях ПЭЭК–ПЭИ исследовалось в зависимости от температуры кристаллизации с целью оценить значение кинетических факторов в определении состава и количества межламеллярной и межфибриллярной фаз [79, 80]. Однако перед тем как анализировать влияние кинетических факторов, полезно определить движущую силу, заставляющую ПЭИ уходить из зародышевых межламеллярных областей. При кристаллизации полугибких полимеров, таких как ПЭЭК, характеристики перехода в стеклообразное состояние существенно изменяются (по сравнению с таковыми полностью аморфного образца) из-за пространственных ограничений, создаваемых поверхностями кристаллов и диссипацией порядка в межфазных областях. В смесях ПЭЭК–ПЭИ имеется тенденция роста кристаллических ламелей, близкого к параллельному, так что межламеллярные ограничения сохраняются [81]. Это ведет к фундаментальному различию в природе (конформациях и подвижности) межламеллярных сегментов в кристаллическом ПЭЭК по сравнению с сегментами в аморфном ПЭЭК, что, в свою очередь, по-видимому, вызывает удаление ПЭИ из межламеллярных областей.

Серия диэлектрических и динамических механических сканирований была выполнена для смесей ПЭЭК–ПЭИ, приготовленных в различных (изотермических) условиях холодной кристаллизации и кристаллизации в расплаве. В закристаллизованных смесях наблюдалось значительное перекрытие двух релаксаций, принадлежащих аморфной фазе (рис. 10.9 и 10.10). Чтобы установить температуры релаксации отдельно в каждой из этих аморфных фаз, кривые диэлектрических по-

терь были разделены эмпирической подгонкой с помощью зависящих от температуры выражений Хаврильяка–Негами. Характерный пример такой подгоночной процедуры для смеси ПЭЭК–ПЭИ 50/50 показан на рис. 10.12.

Полученные таким способом диэлектрические температуры релаксации для различных смесей ( $T_\alpha$ ; 100 кГц) в зависимости от температуры кристаллизации показаны на рис. 10.13. Соответствующая весовая доля ПЭИ, связанная с каждой из релаксаций была оценена с помощью уравнения Фокса и построена на рис. 10.14. Высокотемпературная релаксация явно принадлежит фазе чистого ПЭИ (то есть межфибрилярной), причем состав этой фазы не зависит от условий кристаллизации. При температурах кристаллизации интенсивность процесса повышается, причем более высокая  $T_c$  ведет к снижению скорости кристаллизации, ускорению диффузии ПЭИ и общему увеличению количества межфибрилярного материала [79]. Низкотемпературная релаксация возникает вследствие перехода в стеклообразное состояние смешанной межламеллярной фазы при уменьшении  $T_\alpha$  с увеличением температуры кристаллизации; этот результат связан с систематическим уменьшением весовой доли ПЭИ, оставшегося в межламеллярных областях, при увеличении  $T_c$ . Эта тенденция может быть отнесена влиянию кинетических факторов, пониженной скорости кристаллизации и повышенной диффузии ПЭИ, характерными для высоких  $T_c$  и ведущих к межламеллярному захвату ПЭИ. Для смесей ПЭЭК–ПЭИ сосуществование смешанной межламеллярной фазы и исключенной межфибрилярной фазы наблюдалось при всех условиях кристаллизации. Ни при каких условиях не отмечалось полное включение растворителя ПЭИ в межламеллярную область, или полное исключение из нее.

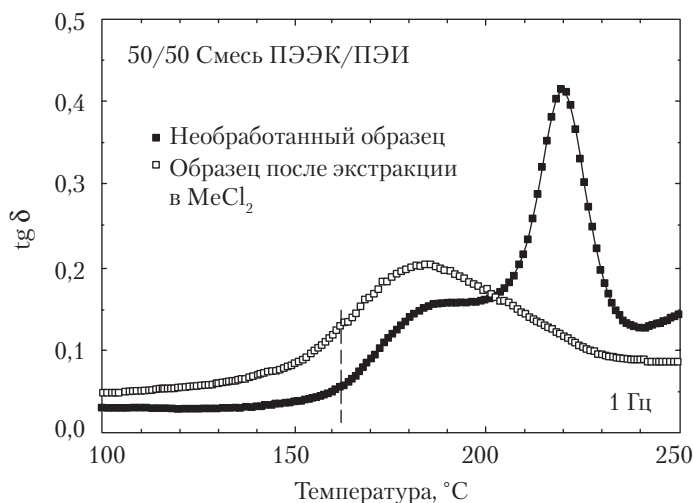


Рис. 10.11. Динамический механический  $\text{tg } \delta$  (1 Гц) в зависимости от температуры для смеси ПЭЭК/ПЭИ 50/50. (■) свежеприготовленный образец; (□) образец, подвергнутый экспозиции в дихлорметане, десорбированный [80]

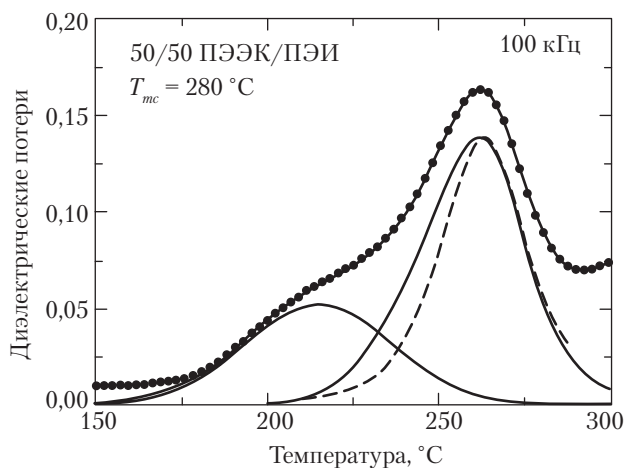


Рис. 10.12. Диэлектрические потери (100 кГц) в зависимости от температуры для смеси ПЭЭК/ПЭИ 50/50, закристаллизованной из расплава при 280  $^{\circ}\text{C}$ . Подгоночная кривая (проходящая через экспериментальные точки) представляет сумму низкотемпературной подгонки по Коул-Коулу (межламеллярный компонент) и высокотемпературной подгонки по Хаврильяку–Негами (межфибриллярный или межсферолитный компонент) плюс коррекция на проводимость (не показана). Пунктирная кривая показывает релаксацию для чистого ПЭИ [79]

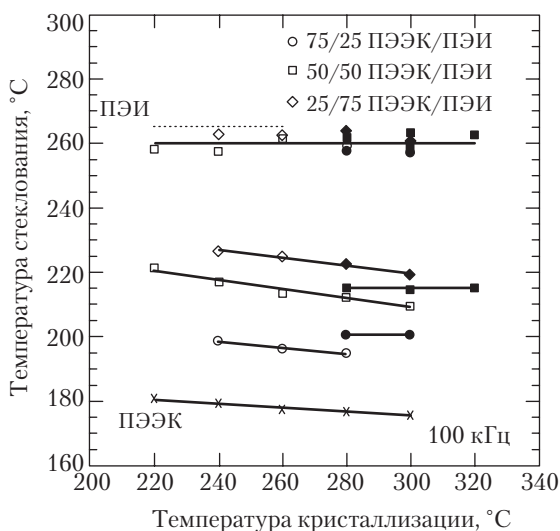


Рис. 10.13. Релаксационные характеристики термически закристаллизованных смесей ПЭЭК–ПЭИ: диэлектрическая температура стеклования (100 кГц) в зависимости от температуры кристаллизации. (○) ПЭЭК–ПЭИ 75/25; (□) ПЭЭК–ПЭИ 50/50; (◇) ПЭЭК–ПЭИ 25/75. Открытые символы относятся к холодной кристаллизации [79]

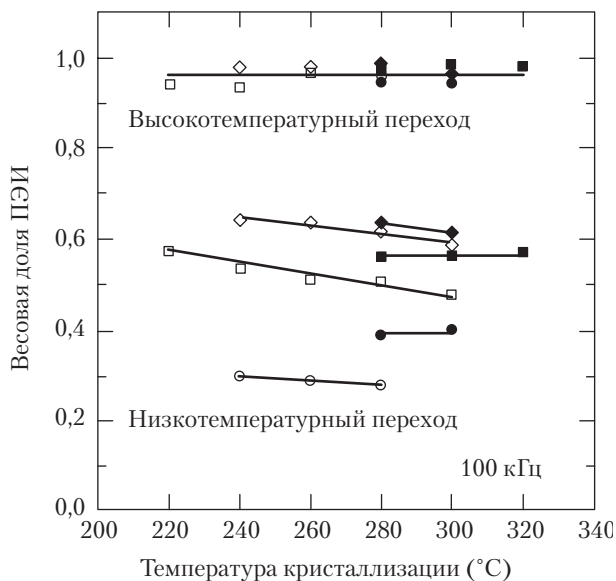


Рис. 10.14. Релаксационные характеристики термически закристаллизованных смесей ПЭАК–ПЭИ: весовая доля ПЭИ в зависимости от температуры кристаллизации, рассчитанная по уравнению Фокса [8]. Символы такие же, как на рис. 10.13 [79]

## VI. Литература

1. O. Olabisi, L.M. Robeson, and M.T. Shaw, *Polymer-Polymer Miscibility*, Academic Press, New York, 1979.
2. W.J. MacKnight, F.E. Karasz, and J.R. Fried, «Solid State Transition Behavior of Blends», in *Polymer Blends*, D.R. Paul and S. Newman (eds.), Academic Press, New York, 1978.
3. F.E. Karasz, «Glass Transitions and Compatibility; Phase Behavior in Copolymer Containing Blends», in *Polymer Blends and Mixtures*, D.J. Walsh, J.S. Higgins, and A. Macconnachie (eds.), Martinus Nijhoff Publishers, Boston, 1985.
4. L.A. Utracki, *Polymer Alloys and Blends: Thermodynamics and Rheology*, Hanser Publishers, New York, 1990.
5. L.M. Robeson, «Recent Advances in Polymer Blend Technology», in *Contemporary Topics in Polymer Science: Volume 6, Multiphase Macromolecular Systems*, B.M. Culbertson (ed.), Plenum Press, New York, 1989.
6. N.G. McCrum, B.E. Read, and G. Williams, *Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids*, John Wiley and Sons, London, 1967.
7. M. Gordon and J.S. Taylor, *J. Appl. Chem.*, 2, 493 (1952).
8. T.G. Fox, *Bull. Am. Phys. Soc.*, 1, 123 (1956).
9. J. Gibbs and E. DiMarzio, *J. Polym. Sci.*, 40, 121 (1959).
10. F.N. Kelley and F. Bueche, *J. Polym. Sci.*, 50, 549 (1961).



11. P.R. Couchman, *Macromolecules*, 11, 1156 (1978).
12. P.R. Couchman, *Macromolecules*, 20, 1712 (1987).
13. P.R. Couchman, *Macromolecules*, 24, 5772 (1991).
14. L.A. Utracki and J.A. Jukes, *J. Vinyl Tech.*, 6, 85 (1984).
15. T.K. Kwei, *J. Polym. Sci. Lett.*, 22, 307 (1984).
16. T.K. Kwei, E.M. Pearce, J.R. Pennacchia, and M. Charton, *Macromolecules*, 20, 1174 (1987).
17. M.J. Brekner, H.A. Schneider, and H.J. Cantow, *Polymer*, 29, 78 (1988).
18. X. Lu and R.A. Weiss, *Macromolecules*, 25, 3242 (1992).
19. R. Simha and R.F. Boyer, *J. Chem. Phys.*, 37, 1003 (1962).
20. R.F. Boyer, *J. Macromol. Sci., Phys. Ed.*, B7, 487 (1973).
21. E. Jenckel and R. Heusch, *Kolloid Z. Z. Polym.*, 130, 89 (1953).
22. L.A. Wood, *J. Polym. Sci.*, 28, 319 (1958).
23. S. Krause and N. Roman, *J. Polym. Sci.*, A3, 1631 (1965).
24. J. Stoeltig, F.E. Karasz, and W.J. MacKnight, *Polym. Eng. Sci.*, 10, 133 (1970).
25. M. Bank, J. Leffingwell, and C. Thies, *Macromolecules*, 4, 44 (1971).
26. E. Martuscelli, M. Pracella, and V.P. Yue, *Polymer*, 25, 1097 (1984).
27. J.M. Rodriguez-Parada and V. Percec, *Macromolecules*, 19, 55 (1986).
28. P. Hedvig, *Dielectric Spectroscopy of Polymers*, John Wiley and Sons, New York, 1977.
29. R.T. Bailey, A.M. North, and R.A. Pethrick, *Molecular Motion in High Polymers*, Clarendon Press, Oxford, 1981.
30. A.K. Jonscher, *Dielectric Relaxation in Solids*, Chelsea Dielectrics Press, London, 1983.
31. J.P. Runt and J.J. Fitzgerald (eds.), *Dielectric Spectroscopy of Polymeric Materials*, American Chemical Society, Washington, DC, 1997.
32. H. Frohlich, *Theory of Dielectrics*, Oxford University Press, New York, 1958.
33. G. Williams, «Dielectric Properties», in *Comprehensive Polymer Science*, G. Allen (ed.), Pergamon Press, New York, 1989.
34. J.D. Ferry, *Viscoelastic Properties of Polymers*, John Wiley and Sons, New York, 1980.
35. I.M. Ward, *Mechanical Properties of Solid Polymers*, John Wiley and Sons, New York, 1983.
36. P. Gradin, P.G. Howgate, R. Selden, and R.A. Brown, «Dynamic Mechanical Properties», in *Comprehensive Polymer Science*, G. Allen (ed.), Pergamon Press, New York, 1989.
37. B. Wunderlich, *Thermal Analysis*, Academic Press, New York, 1990.
38. S. Havriliak and S. Negami, *J. Polym. Sci.*, C14, 99 (1966).
39. G. Williams and D.C. Watts, *Trans. Faraday Soc.*, 66, 80 (1970).
40. J.C. Maxwell, *Electricity and Magnetism*, Clarendon Press, Oxford, 1892.
41. K.W. Wagner, *Arch. Electrotech.*, 2, 378 (1914).
42. R.W. Sillars, *J. Inst. Elect. Eng.*, 80, 378 (1937).
43. D. Hayward, R.A. Pethrick, and T. Siriwittayakorn, *Macromolecules*, 25, 1480 (1992).
44. P.A.M. Steeman, F.H.J. Maurer, and J. van Turnhout, *Polym. Eng. Sci.*, 34, 697 (1994).
45. A. Boersma, M. Wubbenhorst, and J. van Turnhout, *Macromolecules*, 30, 2915 (1997).
46. C.M. Roland and K.L. Ngai, *Macromolecules*, 24, 2261 (1991).
47. M.F. Shears and G. Williams, *J. Chem Soc., Faraday Trans.*, 2, 69, 608 (1973).
48. R.E. Wetton, W.J. MacKnight, J.R. Fried, and F.E. Karasz, *Macromolecules*, 11, 158 (1978).

49. P.S. Alexandrovich, F.E. Karasz, and W.J. MacKnight, *J. Macromol. Sci. - Phys. Ed.*, B17, 501 (1980).
50. A. Zetsche and E.W. Fischer, *Acta Polymer*, 45, 168 (1994).
51. A. Zetsche, F. Kremer, W. Jung, and H. Schulze, *Polymer*, 31, 1883 (1990).
52. G. Katana, E.W. Fischer, T. Hack, V. Abetz, and F. Kremer, *Macromolecules*, 28, 2714 (1995).
53. A. Alegria, C. Elizetxea, I. Cendoya, and J. Colmenero, *Macromolecules*, 28, 8819 (1995).
54. C.M. Roland and K.L. Ngai, *Macromolecules*, 25, 363 (1992).
55. K.L. Ngai, C.M. Roland, J.M. O'Reilly, and J.S. Sedita, *Macromolecules*, 25, 3906 (1992).
56. A. Alegria, J. Colmenero, K.L. Ngai, and C.M. Roland, *Macromolecules*, 27, 4486 (1994).
57. K.L. Ngai and C.M. Roland, *Macromolecules*, 28, 4033 (1995).
58. H.D. Keith and F.J. Padden, *J. Appl. Phys.*, 35, 1270 (1964).
59. B. Hahn, J. Wendorff, and D.Y. Yoon, *Macromolecules*, 18, 718 (1985).
60. B.R. Hahn, O. Herman-Schönherr, and J.W. Wendorff, *Polymer*, 28, 201 (1987).
61. D.Y. Yoon, Y. Ando, S. Rozszaczer, S.K. Kumar, and G.C. Alfonso, *Macromol. Chem., Macromol. Symp.*, 50, 183 (1991).
62. Y. Ando and D.Y. Yoon, *Polymer J.*, 24, 1329 (1992).
63. J. Mijovic, J.-W. Sy, and T.K. Kwei, *Macromolecules*, 30, 3042 (1997).
64. Y. Ando, T. Hanada, and K. Saitoh, *J. Polym. Sci. - Phys. Ed.*, 32, 179 (1994).
65. S.K. Kumar and D.Y. Yoon, *Macromolecules*, 22, 4098 (1989).
66. S.K. Kumar and D.Y. Yoon, *Macromolecules*, 24, 5414 (1991).
67. G.C. Alfonso and T.P. Russell, *Macromolecules*, 19, 1143 (1986).
68. T.P. Russell, H. Ito and G.D. Wignall, *Macromolecules*, 21, 1703 (1988).
69. J. Runt, C.A. Barron, X. Zhang and S.K. Kumar, *Macromolecules*, 24, 3466 (1991).
70. J.P. Runt, D.M. Miley, X. Zhang, K.P. Gallagher, K. McFeaters, and J. Fishburn, *Macromolecules*, 25, 1929 (1992).
71. J.P. Runt, X. Zhang, D.M. Miley, K.P. Gallagher, and A. Zhang, *Macromolecules*, 25, 3902 (1992).
72. J. Runt, D.M. Miley, K.P. Gallagher, X. Zhang, C.A. Barron, and S.K. Kumar, *Polym. Adv. Tech.*, 5, 333 (1994).
73. P.P. Huo and P. Cebe, *Macromolecules*, 26, 3127 (1993).
74. P.P. Huo, P. Cebe and M. Capel, *Macromolecules*, 26, 4275 (1993).
75. J.E. Harris and L.M. Robeson, *J. Appl. Polym. Sci.*, 35, 1877 (1988).
76. G. Crevecoeur and G. Groeninckx, *Macromolecules*, 24, 1190 (1990).
77. S.D. Hudson, D.D. Davis, and A.J. Lovinger, *Macromolecules*, 25, 1759 (1992).
78. B.S. Hsiao and B.B. Sauer, *J. Polym. Sci. - Phys. Ed.*, 31, 901 (1993).
79. J.F. Bristow and D.S. Kalika, *Polymer*, 38, 287 (1997).
80. R.H. Mehta, D.A. Madsen, and D.S. Kalika, *J. Memb. Sci.*, 107, 93 (1995).
81. A.M. Jonas, D.A. Ivanov, and D.Y. Yoon, *Macromolecules*, 31, 5352 (1998).
82. R.H. Mehta and D.S. Kalika, *J. Appl. Polym. Sci.*, 66, 2347 (1997).

# 11. Оптические методы: рассеяние света, двулучепреломление и эллипсометрия

Такаши Ину, Тейн Кью

## I. Введение

Природа длинноцепных макромолекул неизбежно заставляет думать, что большинство неодинаковых полимеров не являются взаиморастворимыми [1, 2]. Более подробное рассмотрение скрытых термодинамических механизмов обнаруживает, однако, что существует гораздо больше, чем ожидалось, полимерных пар, которые можно считать полностью или частично взаиморастворимыми [3]. Случай частичной взаимной растворимости охватывает окно взаиморастворимости, в котором имеет место нижняя критическая температура растворения (НКТР), или верхняя критическая температура растворения (ВКТР), или их комбинация [3]. Это продвижение можно отнести лучшему пониманию влияния энергетических взаимодействий на термодинамическое равновесие. Недавно появился интерес к малозаметному эффекту влияния сдвиговых полей на фазовое поведение полимерных смесей.

В дополнение к прогрессу в термодинамике полимерных смесей, в период с начала 1980-х и на протяжении 1990-х гг. были достигнуты большие успехи в изучении кинетических аспектов фазовых переходов. Одной из главных причин, обеспечивших быстрый прогресс, является медленная диффузия, свойственная длинноцепным макромолекулам, что делает доступным изучение динамических процессов в фазовых переходах с помощью методов, допускающих разрешение во времени. Кроме того, появление продвинутых методик оптического исследования упрощает изучение нелинейной динамики, в частности нелинейной динамики полимерных смесей, включая, среди прочего, разделение фаз, формирование решетки и упорядочение, стимулированное воздействием поверхностей [4].

В этой главе раскрываются принципы различных оптических методов, таких как рассеяние света, двулучепреломление и эллипсометрия, и их приложения, связанные, в первую очередь, с изучением как равновесных, так и неравновесных явлений,

присущих полимерным смесям. Эти явления включают определение локального нематического порядка и кооперативной релаксации в однофазной смеси неоди-наковых полимеров методом рассеяния деполяризованного света и параллельным измерением напряжений и двулучепреломления. Обсуждаются черты сходства и различия между индуцированным либо теплом, либо химическими реакциями разделением фаз (по результатам рассеяния света с разрешением во времени). Осо-бый интерес представляет сокращение размеров и стабилизация морфологии при реакционном смешении. Рассеяние света с разрешением во времени в геометриях  $Hv$  и  $Vv$  (горизонтальный поляризатор–вертикальный анализатор и вертикальный поляризатор–вертикальный анализатор, соответственно) использовалось как сред-ство избирательного зондирования кристаллизационного поведения, конкурирую-щего с фазовым распадом жидкость–жидкость в некоторых кристаллизующихся полимерных смесях. Данные автоматизированной эллипсометрии о границах раз-дела полимер–полимер представлены, чтобы продемонстрировать возможности эл-липсометрии при изучении кинетики растворения взаиморастворимых полимер-ных пар, связи силы адгезии и толщины межфазной границы и влияния химических реакций на границу, а также с целью показать, как это может использоваться для оценки параметра взаимодействия Флори–Хаггинса  $\chi$ .

## II. Принципы и методы

### A. Рассеяние света

Рассеяние света (РС) возникает, когда свет падает на неоднородный материал. Интенсивность рассеяния  $I(q)$  связана с неоднородностью, или контрастом рассея-ния, происходящими из-за флуктуаций плотности, концентрации или ориентации;  $I(q)$  обычно выражается посредством обратного преобразования Фурье как

$$I(q) = I_0 v \langle \eta^2 \rangle \int \gamma(r) \exp \{-i(\vec{q} \cdot \vec{r})\} dr^3, \quad (11.1)$$

где  $I_0$  — интенсивность падающего света;  $v$  — освещаемый объем;  $r$  — расстояние между рассеивающими единицами;  $q$  — волновое число рассеянного света, опреде-ляемое как  $q = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$ ;  $\lambda$  и  $\theta$  — измеренные в среде длина волны света и угол рассеяния света, соответственно;  $\gamma(r)$  — корреляционная функция, определенная как  $\gamma(r) = \langle \eta_1(r)\eta_2(r) \rangle / \eta^2$ , где  $\eta_i = n_i - n_0$  — флуктуация, представляющая контраст показателей преломления  $i$ -го компонента ( $i = 1$  или  $2$ ) [5, 6]. Методика статическо-го рассеяния широко используется для определения точки помутнения при опре-делении фазовых диаграмм, так же как рассеяние света с разрешением во времени применяется при изучении динамики разделения фаз в полимерных смесях.

**1. Определение точки помутнения.** Одной из характеристик разделения фаз в полимерных смесях является помутнение материала. Эта мутность — следствие

рассеяния света на неоднородностях структуры смеси с разделенными фазами. Поэтому метод определения точки помутнения, основанный на явлении статического (упругого) рассеяния света, широко применялся для определения положения фазовых границ (кривых сосуществования) в бинарных полимерных смесях. Установка статического рассеяния света для измерения точек помутнения включает лазерный источник света (произвольно поляризованный He-Ne лазер), гониометр с угловым вращением и фотоумножитель (или фотодиод) в качестве детектора. Интенсивность рассеяния обычно измеряется при заданном угле рассеяния, который, как правило, лежит в диапазоне  $20-40^\circ$  и зависит от масштаба (размера) неоднородностей. Температура, при которой резко изменяется интенсивность рассеянного света, называется точкой помутнения. В тех случаях, когда рассеяние проявляет сильную угловую зависимость, для регистрации изменений кривой рассеяния может использоваться одномерная матрица кремниевых диодов. Большинство измерений точки помутнения осуществляются при крайне медленном нагревании или охлаждении. Основная причина этого в том, что двухфазная структура может стабилизироваться в области, в которой ожидается единственная фаза, и наоборот, если скорость изменения температуры не будет достаточно медленной. С другой стороны, очень малый наклон изменения температуры может вести к деструкции полимера при его длительном нахождении при высокой температуре.

**2. Рассеяние света с разрешением во времени.** Метод статического рассеяния света можно использовать для изучения динамических явлений при фазовых переходах в полимерных смесях с одновременной одно- или двумерной регистрацией угловой зависимости кривой рассеяния в относительно коротких временных интервалах. Такой прием называется рассеянием света с разрешением во времени; он служит для измерения временной эволюции статического структурного фактора или интенсивности рассеяния во время разделения фаз или при гомогенизации в системе полимер–полимер. Временное изменение интенсивности рассеяния можно записать как

$$I(q, t) = I_0(q, t) \int \langle \eta_1(r, t) \eta_2(r, t) \rangle \exp \{-i(q \cdot r)\} dr^3, \quad (11.2)$$

Для неупорядоченных двухфазных материалов теория рассеяния возвращает нас к фундаментальной работе Дебая и Бики [7], которая дает соотношение между распределением интенсивности рассеянного света и статистическими параметрами двухфазной структуры. Интенсивность света, рассеянного в неупорядоченном двухфазном материале, обычно монотонно падает с увеличением угла рассеяния  $\theta$ . Функция убывания описывается как

$$I(q, t)^{-1/2} = (1 + \xi^2 q^2) \cdot (8\pi \langle \eta^2 \rangle \xi^3)^{-1/2}. \quad (11.3)$$

Корреляционное расстояние  $\xi$  можно получить из наклона и пересечения на графике зависимости  $I(q)^{-1/2}$  от  $q^2$  (график Дебая–Бики). При известном  $\xi$  остальные

морфологические параметры, такие как удельная площадь границы  $S_{sp}$  и средний радиус диспергированных частиц  $R$ , можно получить из соотношений:

$$S_{sp} = 4\phi(1 - \phi)\xi^{-1} \quad (11.4)$$

$$R = 3\phi S_{sp}^{-1}, \quad (11.5)$$

где  $\phi$  — объемная доля диспергированной фазы.

В работе [8] величины  $R$ , полученные из данных по рассеянию света, сравнивались с данными просвечивающей электронной микроскопии для АБС и смесей блок-сополимера с гомополимерами; было получено хорошее согласие.

Сейчас достигнут значительный прогресс в техническом обеспечении метода рассеяния света. Фотометр для светорассеяния с матрицей из 46-фотодиодов упрощает измерения углового распределения рассеянного света с разрешением во времени до интервала 50 мс [9]. С помощью высокочувствительной камеры на устройствах с зарядовой связью (CCD) можно выполнять измерения с разрешением во времени двумерного рассеяния [10]. Большинство установок для измерения РС с разрешением во времени — приборы самостоятельной постройки, различные в разных лабораториях. Схематическое устройство прибора для измерения светорассеяния с разрешением во времени, который недавно представила фирма *Clover Engineering Optics, Inc.*, показано на рис. 11.1. Конструкция компактна — размер прибора сравним с размером обычного поляризационного оптического микроскопа. Он включает полупроводниковый лазер с изменяемой выходной мощностью (0–15 мВт), двумерный детектор с зарядовой связью (CCD-камера с 16-битовым динамическим диапазоном), электрически переключаемый жидкокристаллический (ЖК) поляризатор и необходимую электронику. Преимуществом этого нового оборудования для измерения РС является быстрая регистрация данных, простота оптической настройки и ЖК поляризатор для измерений в поляризациях  $Hv$  и  $Vv$  (горизонтальный поляризатор–вертикальный анализатор и вертикальный поляризатор–вертикальный анализатор, соответственно). Такой прибор с поляризатором и разрешением во времени особенно удобен для кинетических исследований кристаллизационных или жидкокристаллических процессов в полимерных смесях, испытывающих разделение фаз по тепловому или химическому механизму.

**3. Рассеяние деполаризованного света.** В геометрии  $Hv$  можно зарегистрировать очень слабое рассеяние даже из однородного совершенно прозрачного материала. Интенсивность при этом на два-три порядка ниже, чем из полимерных смесей. При такой низкой интенсивности требуется большой объем рассеяния; часто используются цилиндрические образцы диаметром 10 мм и длиной 20 мм. При таком рассеянии в конфигурации  $Hv$  нет угловой зависимости рассеянного света в широком диапазоне — например,  $30^\circ < \theta < 100^\circ$ , то есть длина корреляции флуктуаций ориентации намного меньше, чем длина волны света. Рассеяние так называемого деполаризованного света возникает из двух источников: внутренней анизотропии молекул и ориентационной корреляции между соседними молекулами. Интенсив-

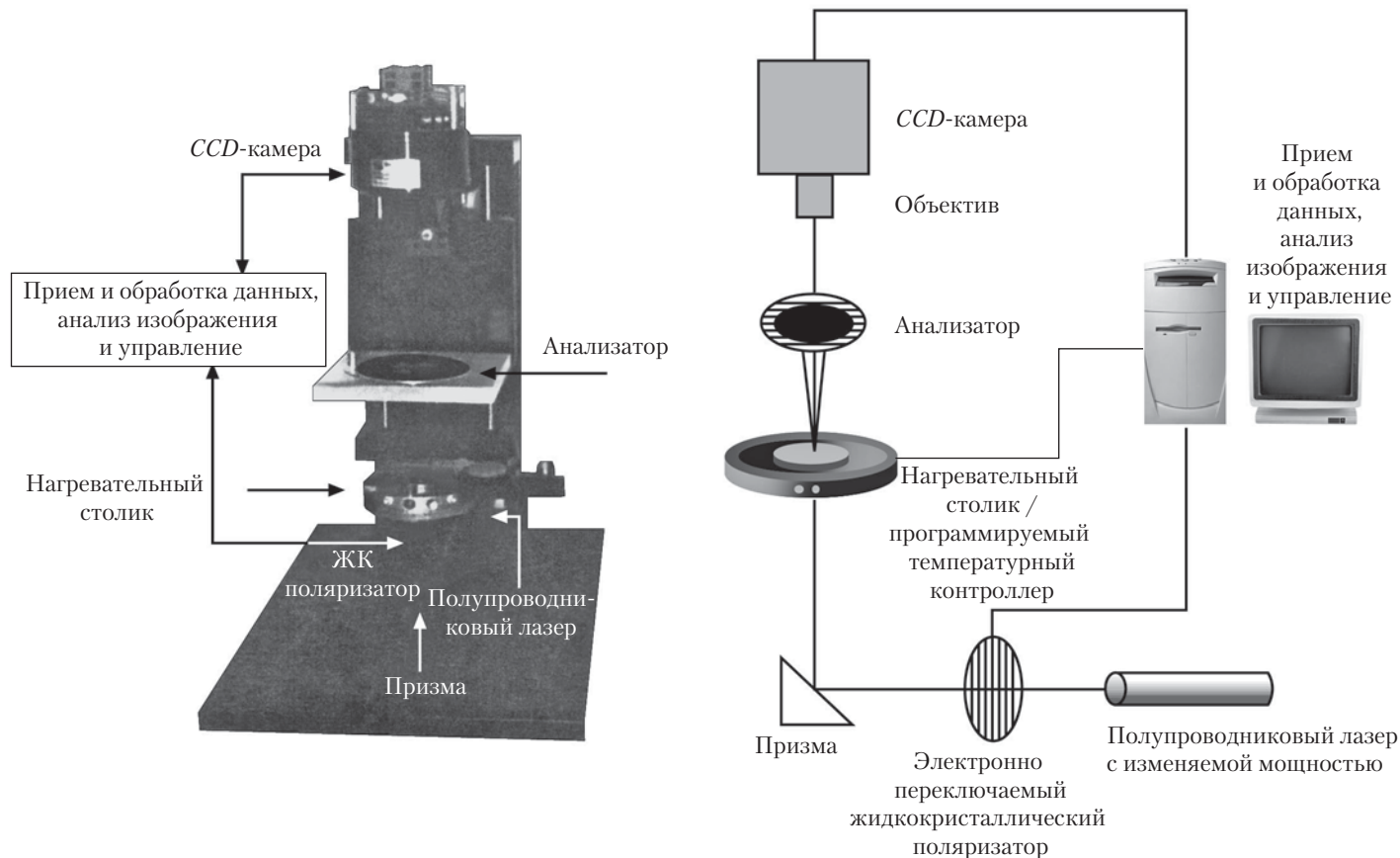


Рис. 11.1. Прибор для измерений рассеяния света с разрешением во времени, включающий полупроводниковый лазер, электрически переключаемый жидкокристаллический поляризатор, 16-битовый детектор с зарядовой связью и нагревательный столик для образца

ность  $H\nu$  рассеяния под углом  $\theta = 90^\circ$ , то есть интенсивность рассеяния деполяризованного света, пропорциональна эффективной среднеквадратичной анизотропии  $\gamma^2$ , определяемой как

$$\gamma^2 = (\phi_1 \gamma_{01}^2 + \phi_2 \gamma_{02}^2) + (\phi_1^2 \gamma_{01}^2 J_{11} + 2\phi_1 \phi_2 \gamma_{01} \gamma_{02} J_{12} + \phi_2^2 \gamma_{02}^2 J_{22}), \quad (11.6)$$

(собственный)                      (корреляционный)

где  $\phi_i$  — мольная доля компонента  $i$ ;  $\gamma_{0i}$  — избыточная поляризуемость мономерной единицы  $i$ ;  $\gamma_{0i}^2$  — собственная среднеквадратичная анизотропия мономерной единицы  $i$ ;  $J_{ii}$  — параметр порядка для пары одинаковых ( $i-i$ ) мономерных единиц;  $J_{ij}$  — параметр порядка для пары неодинаковых ( $i-j$ ) мономерных единиц [11–13].  $\gamma_{0i}$  и  $\gamma_{0i}^2$  определяются как

$$\gamma_{0i} = \alpha_{xi} - (\alpha_{yi} + \alpha_{zi})/2 \quad (11.7)$$

$$\gamma_{0i}^2 = 1/2 [(\alpha_{xi} - \alpha_{yi})^2 + (\alpha_{yi} - \alpha_{zi})^2 + (\alpha_{zi} - \alpha_{xi})^2], \quad (11.8)$$

где  $\alpha_{ki}$  — главная поляризуемость мономерной единицы.

Параметр порядка  $J$  задается выражением

$$J = 4\pi N \int_0^\infty f(r)g(r)r^2 dr, \quad (11.9)$$

где  $f(r)$  — ориентационная корреляционная функция, определенная для угла между оптическими осями и рассеивающими единицами, расположенными на расстоянии  $r$ ;  $g(r)$  — функция радиального распределения [14, 15];  $J + 1$  формально описывает число мономерных единиц, расположенных параллельно друг другу внутри ориентационно-коррелированной области, в которой  $f(r)g(r)$  равно единице. Другими словами,  $J$  характеризует степень упорядочения; параметр  $J$  возрастает по мере того, как молекулы ориентируются друг относительно друга. Следовательно, более высокое упорядочение может обуславливать более сильное отклонение кривой  $\gamma^2(\phi)$  от линейного соотношения, задаваемого основным членом в (11.6).

## Б. Двулучепреломление

Двулучепреломление — это мера ориентационного упорядочения аморфных и кристаллических макромолекул. Когда падающий свет проходит через полимерный материал, его скорость замедляется, но частота остается прежней. В результате в толще образца может поместиться большое число волн, то есть оптические волны запаздывают при прохождении через материал. Для одноосно ориентированной полимерной пленки число волн в параллельном и перпендикулярном направлениях различно. Это различие числа оптических волн, запаздывающих в двух взаимно-ортогональных направлениях в ориентированном образце толщиной  $d$ , называется двулучепреломлением, которое обычно выражается как



$$\Delta N = n_1 - n_2 = \Gamma/d, \quad (11.10)$$

где  $\Gamma$  обозначает запаздывание, представляющее число волн  $\eta$ , отстающих при прохождении света через ориентированный образец. То есть

$$\Gamma = \eta_1 - \eta_2 = \left( \frac{2\pi}{\lambda} \right) (n_1 - n_2), \quad (11.11)$$

где индексами 1 и 2 обозначены продольное и поперечное направления.

В полукристаллическом полимере двулучепреломление возникает из-за флуктуаций ориентации, связанных с локальным упорядочением кристаллических образований. Измерение двулучепреломления обычно используется для наблюдения за вытяжкой волокон или пленок. Оно потенциально полезно для описания эволюции морфологии при сдвиговом течении (при переработке в расплаве).

Двулучепреломление определяется путем измерения изменений интенсивности проходящего света. Оборудование включает лазерный источник света и систему регистрации из фотодиода или фотоумножителя с соответствующей электроникой. Полимерная пленка помещается между двумя скрещенными поляризаторами. В случае ориентированного образца он должен быть помещен под углом  $45^\circ$  к оси поляризатора скрещенных поляроидов. Компенсатор располагается поэтому под углом  $90^\circ$  к образцу. Интенсивность света, прошедшего через скрещенные поляризаторы, измеряется с помощью фотоумножителя. Вариации интенсивности можно записать в виде:

$$T = \frac{I}{I_0} = \sin^2(\psi + \phi)/2, \quad (11.12)$$

где  $\psi$  и  $\phi$  — углы отставания по фазе, вносимого компенсатором и образцом.

Точность измерения двулучепреломления может быть значительно повышена при использовании фотоакустического модулятора (ФАМ), что схематически показано на рис. 11.2 [16–18]. Оптическая система ФАМ дает два преимущества: точное измерение малых  $\Delta n$  и определение знака  $\Delta n$ . Чувствительность системы ФАМ выше на три порядка величины, если сравнивать с методом измерения интенсивности проходящего света, не включающего ФАМ. Указанная высокая чувствительность возникает благодаря тому, что высокочастотный сигнал (50 кГц) можно изолировать от низкочастотного шума благодаря работе ФАМ как модулятора.

Такой оптический прибор (рис. 11.2) снабжен приспособлением для механической деформации сдвига. Сдвиговая деформация получается быстрым движением одной из стеклянных пластин, что облегчает одновременное измерение напряжения и двулучепреломления в зависимости от времени. С помощью оптико-сдвигового устройства можно проводить опыты по фотоупругой релаксации.

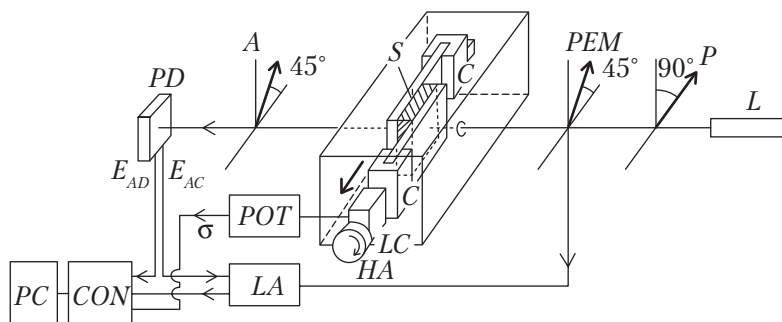


Рис. 11.2. Прибор для одновременного измерения двулучепреломления и релаксации напряжения после наложения сдвиговой деформации:  $L$  — лазер;  $P$  — поляризатор;  $PEM$  — ФАМ, фотоупругий модулятор;  $S$  — образец между параллельными стеклянными пластинами;  $C$  — зажим;  $LC$  — создающая нагрузку ячейка;  $HA$  — ручка;  $POT$  — потенциометр;  $A$  — анализатор;  $PD$  — фотодиод;  $LA$  — усилитель синхронного детектирования;  $CON$  — конвертер (переменный/постоянный ток);  $PC$  — персональный компьютер [16]

## В. Эллипсометрия

Этот элегантный оптический метод применяется для изучения поверхностей и лежащих на них тонких пленок. Он называется «эллипсометрия» или «поляризационная спектрометрия». Метод основан на классической теории Друде [19], описывающей измерения состояния поляризации света при отражении от чистой поверхности или поверхности с находящейся на ней пленкой [20]. С помощью эллипсометрии возможны измерения оптических постоянных чистой поверхности или, если эти оптические константы известны, а на поверхность нанесена диэлектрическая пленка, можно рассчитать толщину и показатель преломления пленки. Изменение состояния поляризации представляется через  $\tan \psi$  (отношение величины коэффициента отражения света, поляризованного в плоскости падения к таковой, для света, поляризованного нормально в плоскости падения), а также через величину  $\Delta$  — разность фаз двух поляризаций. Метод можно применять для изучения поверхности, покрытой двумя пленками, а именно для системы из полимерной подложки  $A$ , тонкой пленки  $B$  на подложке и граничного слоя между  $A$  и  $B$  (рис. 11.3).

Существует несколько моделей эллипсометров промышленного изготовления, и они находят применение, преимущественно, в полупроводниковой индустрии. На рис. 11.3 показан автоматический эллипсометр с нагревательной камерой, специально разработанный для исследования поверхностей типа полимер–полимер [21]. С его помощью можно измерять толщину граничного слоя с интервалом 30 с и при высокой температуре. Полимерный образец представляет собой двуслойную пленку, включающую тонкую (приблизительно 400 нм) пленку полимера  $A$ , полученную центрифугированием, и толстую (приблизительно 0,5 мм) подложку из полимера  $B$ , приготовленную прессованием расплава между двумя силиконовыми пластина-

ми, обеспечивающими получение оптически плоской поверхности [22]. Свет падает на образец под углом  $70^\circ$ . Отражательное отношение  $\text{tg } \psi$  и запаздывание  $\Delta$  определяются из эллипсометрических измерений. Для анализа данных используется четырехслойная модель, показанная на рис. 11.4. Поскольку величины показателей преломления  $n_1, n_2, n_4$  и толщина  $d_2$  известны,  $n_3$  и  $d_3$  можно определить с помощью процедуры подбора  $\text{tg } \psi$  и  $\Delta$ , наилучшим образом удовлетворяющих уравнению Друде.

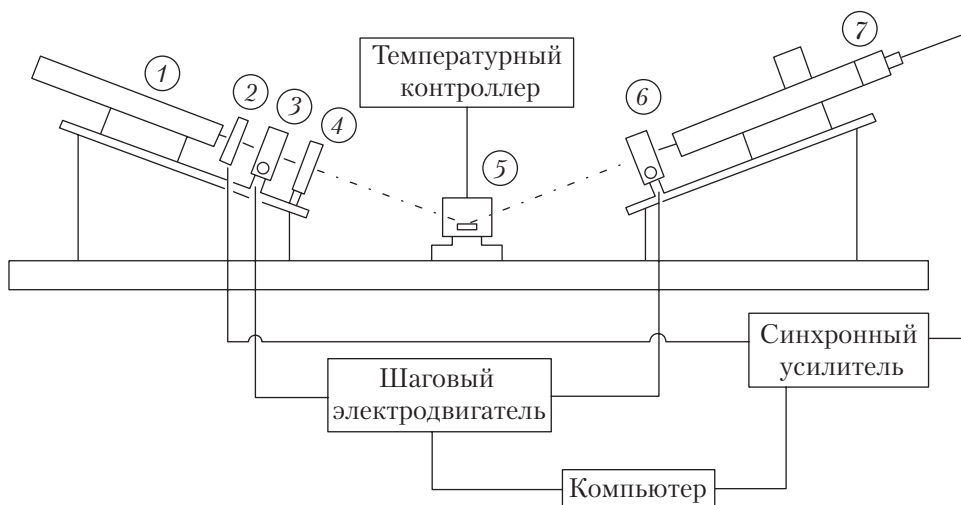


Рис. 11.3. Автоматический эллипсометр: 1 — He-Ne лазер; 2 — модулятор; 3 — поляризатор; 4 — компенсатор; 5 — нагреваемая камера; 6 — анализатор; 7 — фотодиод [21]

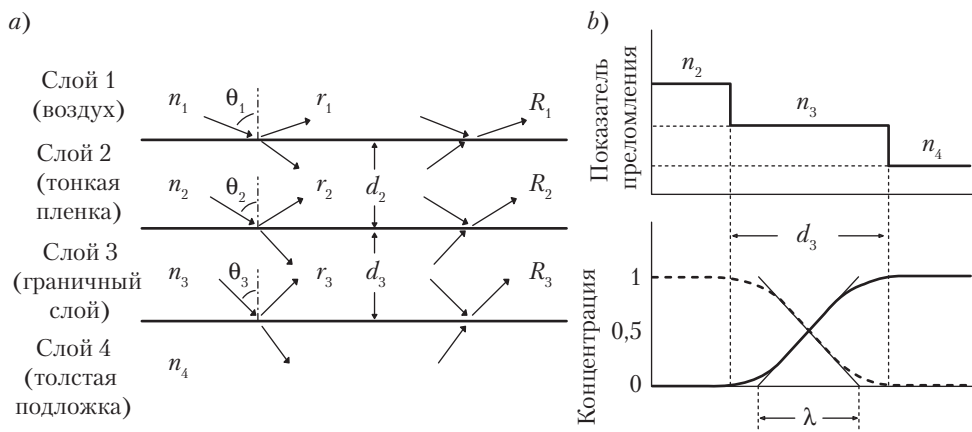


Рис. 11.4. а — четырехслойная модель и б — концентрационный профиль границы полимер (2)-полимер (4) и ступенчатая аппроксимация профиля показателя отражения для эллипсометрического анализа [21]

Численные расчеты подгоночных параметров осуществляются на персональном компьютере. Четырехслойная модель (см. рис. 11.3) предполагает, что показатель преломления граничного слоя 3 однороден и приблизительно равен  $n_3 = (n_2 + n_4)/2$ . Учитывая сложный профиль граничного слоя, мы принимаем его толщину равной  $\lambda = d_3/1,7$  [23].

### III. Практическое применение

#### А. Локальный порядок и однофазные смеси

Хорошо известно, что взаиморастворимость неодинаковых полимеров с высоким молекулярным весом возникает благодаря специфическим взаимодействиям между ними, таким как водородные связи, и благодаря образованию комплексов переноса слабого заряда [2]; типы благоприятных взаимодействий обсуждаются в главе 3. Присутствие специфических взаимодействий обычно выявляется методами инфракрасной Фурье-спектроскопии и спектроскопии ЯМР [24, 25]. Считается, что благоприятные взаимодействия индуцируют при смешении некоторые конформационные изменения в индивидуальных цепях. Когда сегмент цепи *A* взаимодействует с сегментом цепи *B*, соседний с *A* сегмент будет проявлять тенденцию ко взаимодействию с соседом сегмента *B*, следующий сегмент *A* — со следующим сегментом *B* и т. д. Ситуация характерна для смеси полимер–полимер, и отличается от ситуации с системе полимер–растворитель. Различие возникает из-за связности цепных молекул обоих компонентов в первом случае. Возможные положения неодинаковых цепей относительно друг друга могут быть взаимно–параллельными, и цепи окажутся локально растянутыми (по сравнению с положением в статистическом клубке, рис. 11.5).

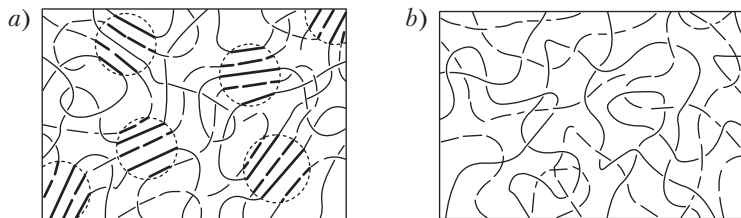


Рис. 11.5. Конформации цепей в однофазной смеси неодинаковых полимеров: *a* — локально упорядоченные цепи; *b* — цепи в статистическом клубке [26]

На рис. 11.6, *a* представлены результаты исследований методом рассеяния депolarизованного света однофазной смеси. На этом рисунке эффективная средне-квадратичная анизотропия  $\gamma^2$  полученных в расплаве смесей сополимера стирола с акрилонитрилом, 15 %вес. акрилонитрила (САН-15), с полиметилметакрилатом

(ПММА) построена в зависимости от концентрации САН-15,  $\phi$  [26]. Величины  $\gamma^2$  намного больше, чем определенные из собственного вклада ( $\gamma_{01}^2 \phi_1 + \gamma_{02}^2 \phi_2$ ), показанного пунктирной прямой линией (см. уравнение (11.6)). Отклонение вверх в наблюдаемой  $\gamma^2(\phi)$ , можно интерпретировать только при  $J_{12} \gg J_{11}, J_{22}$ . Полагая для простоты  $J_{11} = J_{22} = 0$ , можно построить кривую  $\gamma^2(\phi)$  для соответствующего значения  $J_{12}$ . Три кривые, рассчитанные таким способом, показаны тонкими линиями на рис. 11.6, *a*. Сравнивая полученные результаты, мы находим, что величина  $(J_{12} + 1)$ , по-видимому, попадает в диапазон от 2 до 13 в зависимости от состава смеси. Малые величины<sup>1</sup>  $(J_{12} + 1)$  могут указывать на области ближнего, а не дальнего порядка, то есть на локальное упорядочение в смеси.

Отклонение вверх наблюдалось также для смесей поливинилиденфторида (ПВДФ)–ПММА [27]. Напротив, контраст был очень мал в системах полимер-растворитель, таких как САН–бутанон и САН-15–раствор мономера ММА. Эти результаты, возможно, указывают на то, что упорядочение характерно для систем полимер–полимер, но не полимер–растворитель.

Величины  $\gamma^2$  в обеих системах ПВДФ–ПММА и САН-15–ПММА уменьшаются с увеличением температуры. На рис. 11.6, *b* показана температурная зависимость параметра порядка  $J_{12}$  [26]. Результаты можно интерпретировать, воспользовавшись теорией Ландау–Де Жена для упорядоченности изотропных фаз в жидких кристаллах [14, 28–30]:

$$J_{12}^{-1} \propto (T - T_0)/T \quad (11.13)$$

где  $T_0$  — температура изотропно-нематического перехода.

Обратим внимание на то, что две прямые линии для различных составов (точнее, их экстраполяции) пересекаются в одной точке на оси  $T^{-1}$ . Это указывает на возможность существования единой  $T_0$  для полимер–полимерной смеси. Как бы то ни было, порядок в смеси, очевидно, растет с уменьшением температуры — по крайней мере, в случае жидких кристаллов.

Таким образом, данные рассеяния деполяризованного света указывают на нематическое упорядочение. Обработка по методу Монте–Карло также показала, что даже для атермических смесей число гетероконтактов выше, чем показывает оценка для статистического смешения [31]. Отсутствие статистичности вызвано не только энтальпийными взаимодействиями, но также вкладом свободного объема [32].

## Б. Релаксация цепей в однофазных смесях

Релаксационное поведение цепей в однофазных смесях неодинаковых полимеров интересно как с научной точки зрения, так и в технологическом аспекте. Примером последнего является разработка недвулучепреломляющих пластиков

<sup>1</sup> Эти величины малы по сравнению с  $J_{12} = 500$  для 4-бутил-*N*-Р-метоксibenзилиденанилина непосредственно над температурой нематико-изотропного перехода [14]. Величины того же порядка, что для *n*-алканов ( $0,2 < J_{12} < 5$ ) [13, 14].

для оптических дисков и линз, что, в свою очередь, связано с решением научных проблем. Для бинарной смеси однородных полимеров (например, низко- и высокомолекулярного полистирола) было показано, что цепи различной длины релаксируют независимо [33]. Возникает вопрос, как релаксируют неодинаковые цепи различной длины в неодинаковых полимерах — независимо или кооперативно?

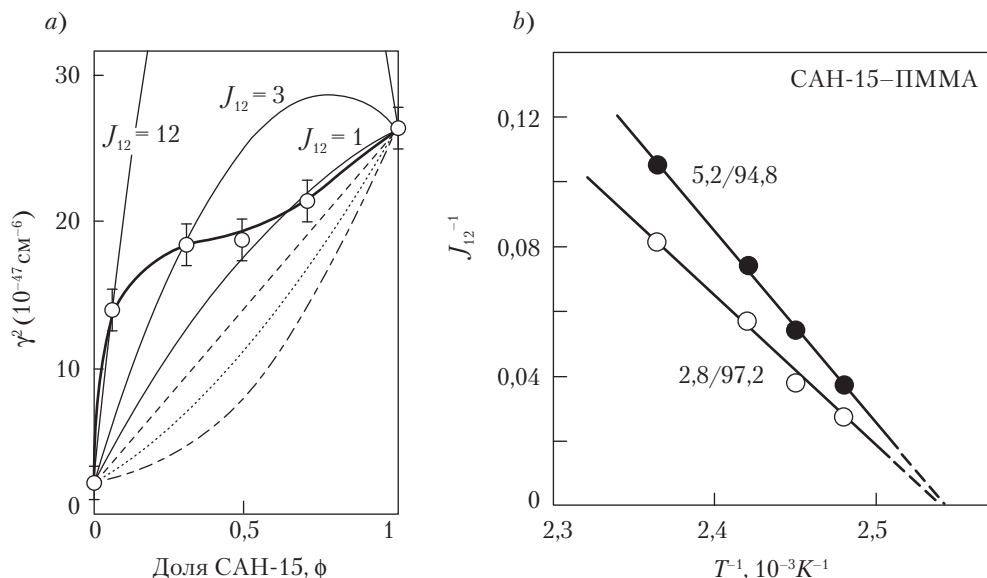


Рис. 11.6. *a* — эффективная среднеквадратичная оптическая анизотропия в смесях САН-15–ПММА. Расчетные кривые показаны тонкими линиями: (штрих-пунктирная линия)  $J_{11} = J_{22} = 5, J_{12} = 0$ ; (точечная кривая)  $J_{11} = J_{22} = J_{12} = 5$ ; (пунктирная кривая)  $J_{11} = J_{22} = J_{12} = 0$ ; (сплошная кривая)  $J_{11} = J_{22} = 0, J_{12}$  изменяется. *b* — температурная зависимость параметра порядка [26]

Процессы переработки полимеров, такие как литье под давлением и экструзия, обычно приводят в остаточному двулучепреломлению связанному с замороженной молекулярной ориентацией. Двулучепреломление ( $\Delta n$ ) часто нежелательно в оптическом применении. Однако молекулярная ориентация неизбежна при переработке полимера в расплаве.  $\Delta n$  может быть уменьшено до нуля без потери прозрачности путем смешения полимеров [34, 35]. Снижение  $\Delta n$  до нуля достигается компенсацией положительного и отрицательного  $\Delta n$ , вызванного молекулярной ориентацией составляющих смесь полимеров. Например, ПВДФ является полимером с положительным  $\Delta n$  — его поляризация в направлении цепи выше, чем в перпендикулярном направлении, поэтому при вытягивании цепи показатель преломления для света, поляризованного параллельно направлению вытяжки будет выше, чем для перпенди-

кулярно поляризованного света. ПММА, напротив,  $\Delta n$  — отрицательный полимер. При смешении ПВДФ и ПММА в весовом соотношении 80/20 (ПММА–ПВДФ), положительный и отрицательный вклады исчезают, и получается изотропный материал (с нулевым  $\Delta n$ ) (рис. 11.7). Если имеется избыток ПВДФ (например, в смеси 60/40), то смесь становится анизотропной (положительное  $\Delta n$ ) [35]. Поликарбонат (ПК)–ПС и ПС-сополимер с ангидридом малеиновой кислоты (САМК) также являются комбинациями полимеров с положительным и отрицательным  $\Delta n$ . ПС–полистирольный привитый сополимер был разработан в качестве пластика с низким  $\Delta n$  для изготовления линз и оптических дисков компанией *Mitsubishi Gas Chemical Co.* в 1991 г. (рис. 11.8) [36].

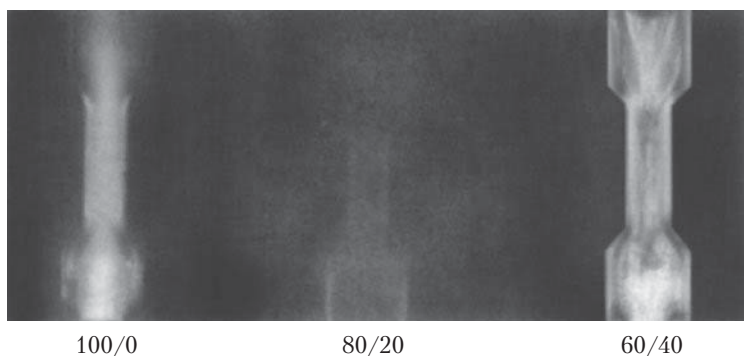


Рис. 11.7. Фотографии образцов, полученных литьем под давлением, помещенные между скрещенными поляризаторами [35]

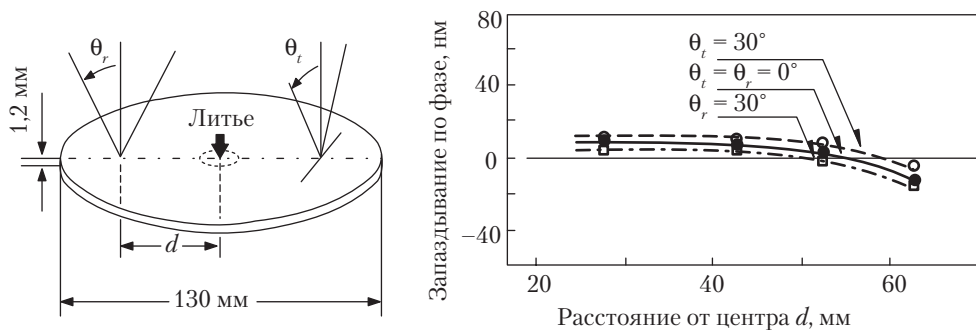


Рис. 11.8. Дисковая подложка, полученная литьем под давлением (слева) и двулучепреломление в образце привитого сополимера ПК–ПС, полученного литьем под давлением в зависимости от расстояния от литника [36]

Ориентация цепей и релаксационное поведение неодинаковых полимеров в смесях с низким  $\Delta n$  изучалось с помощью измерения инфракрасного дихроизма [37]. Неодинаковые полимеры показали одинаковую величину функции ориентации и идентичную временную зависимость релаксации после растяжения, что указывает на кооперативный (а не независимый) характер ориентации и релаксации.

Кооперативная релаксация полимерных цепей подтверждается исследованиями фотоупругости, проведенными на приборе, показанном на рис. 11.2. На рис. 11.9 приведены обобщенные кривые релаксации двулучепреломления  $\Delta n(t/a_T)$  [38]. Обратите внимание, что составляющие смеси, полифениленоксид (ПФО) и ПС проявляют  $\Delta n$  противоположных знаков, и между ними имеется большое различие в скорости релаксации. Двулучепреломление смеси полимеров *A* и *B* можно описать как

$$\Delta n(t/a_T) = \Delta n_A(t/a_T)\phi_A + \Delta n_B(t/a_T)\phi_B, \quad (11.14)$$

где  $\phi_i$  — объемные доли полимерных компонентов. Если просто следовать уравнению (11.4) и сложить две кривые для ПС и ПФО на рис. 11.9, то результатом будет кривая, показанная точечной линией, которая лежит очень далеко от наблюдаемой кривой  $\Delta n(t/a_T)$ . Простое суммирование по (11.14) предполагает, что величины характеристических времен релаксации  $\tau_r$  цепей компонентов *A* и *B* в смеси равны таковым для чистых полимеров *A* и *B*, соответственно  $\tau_{r(\text{ПФО})} = 10^{5.8}$  с и  $\tau_{r(\text{ПС})} = 10^{9.3}$  с (из обобщенных кривых релаксации). То есть суммирование по уравнению (11.14) основано на допущении о независимой релаксации цепей неодинаковых полимеров в смеси. Когда величины  $\tau_r$  становятся ближе друг к другу (становятся слабо кооперативными), ситуация улучшается, что показано штрихпунктирной линией. И только когда величины в точности совпадают, расчетная кривая  $\Delta n(t/a_T)$  соответствует эксперименту, отражая очень высокую степень кооперативности. Влияние неодинаковых цепей на динамику релаксации в смесях ПММА–полиэтиленоксид также изучалось по  $\Delta n$  и инфракрасному дихроизму [39].

Изменение во времени коэффициента фотоупругости  $C(t) = \Delta n(t)/\sigma(t)$  в смеси ПВДФ–ПММА было измерено при 170 °C [16].  $C(t)$  смеси некоторое время был постоянным, а затем стал увеличиваться, тогда как  $C(t)$  чистых ПВДФ и ПММА оставались постоянными в течение всего релаксационного процесса. То есть закон фотоупругости, который утверждает, что  $C$  остается постоянным [40], не выполняется в таких смесях. Отклонение от закона фотоупругости можно объяснить, если принять во внимание локальное упорядочение (см. раздел ПА), которое может вести к уменьшению числа зацеплений; на это указывал Ву [41, 42].

## В. Фазовый распад

Когда полимерная смесь при закалке переходит из однофазного в двухфазное состояние, разделение фаз проходит через ряд неравновесных гетерогенных состояний [4]. Процесс фазового разделения реализуется через нуклеацию



и рост (НР) или спинодальный распад (СР) — в зависимости от того, происходит ли термическая закалка из стабильного состояния в метастабильную или нестабильную область фазовой диаграммы соответственно. Механизм НР относится к разделению фаз из метастабильной области, в которой смесь стабильна относительно небольших флуктуаций состава, но нестабильна относительно локальных флуктуаций большой амплитуды. Крупные флуктуации играют роль зародышей, на которых происходит рост. НР случается редко, потому что он требует преодоления энергетического барьера для нуклеации. С другой стороны, в нестабильных областях имеет место процесс СР, поскольку в них даже небольшие флуктуации могут самопроизвольно расти из-за отсутствия энергетического барьера.

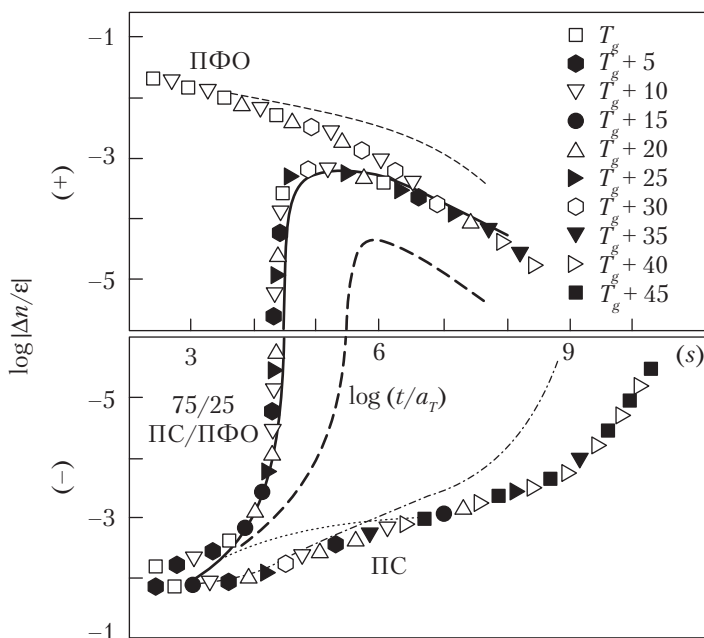


Рис. 11.9. Обобщенные кривые релаксации двулучепреломления  $\Delta n(t/a_T)$  для ПФО, смеси ПФО–ПС 75/25 и ПС; приведенные каждая к своей  $T_g$ . Расчетные кривые представлены штриховыми линиями для  $\tau_{r(\text{ПФО})} = 10^{5.3}$  с и  $\tau_{r(\text{ПС})} = 10^{8.8}$  с; штрихпунктирной линией для  $\tau_{r(\text{ПФО})} = 10^{6.6}$  с и  $\tau_{r(\text{ПС})} = 10^{7.5}$  с и сплошными линиями для  $\tau_{r(\text{ПФО})} = \tau_{r(\text{ПС})} = 10^{7.0}$  [38]

Кан и Хилльярд [43, 44] первыми нашли аналитическое решение посредством линеаризации в пределе бесконечно малых флуктуаций концентрации. Линеаризованная теория предсказывает экспоненциальный рост флуктуаций концентраций, так что:

$$S(q, t) = S(q, 0) \exp [2R(q)t], \quad (11.15)$$

где  $R(q)$  — коэффициент усиления, определяющий скорость роста флуктуаций концентрации.

Позже Кук указывал, что вклад термических флуктуаций не является пренебрежимо малым, как первоначально предполагалось в линеаризованной теории КХ для ранних стадий СР. Биндер [46] включил поправку Кука на термические флуктуации в основанный на полимерах вывод, создав модифицированную теорию КХ, которая получила название теория Канна–Хилльярда–Кука (КХК), согласно которой

$$S(q, t) = S_0(q) + [S(q, 0) - S_0(q)] \exp \{2R(q)t\}, \quad (11.16)$$

где  $S_0(q)$  — фактор виртуальной структуры в одной фазе, то есть структурный фактор экстраполированный в двухфазную область в предположении аналитической непрерывности в приближении среднего поля.

Ввиду быстрой диффузии систем из малых молекул крайне трудно подтвердить наличие линейного режима в рамках КХ или КХК. В полимерных смесях диффузионный процесс в значительной степени замедлен из-за длинноцепной природы макромолекул. Поэтому экспериментальное определение справедливости линеаризованной теории КХ проще при разделении фаз в системе полимер–полимер, чем в системе из малых молекул. Первые опыты Снайдера и Микина [47], проведенные на смесях полистирола (ПС) и полиметилвинилового эфира (ПМВЭ), показали отступление от линеаризованной теории. Хашимото с сотр. [48] первыми сообщили о существовании линейной области в системе ПС–ПМВЭ. Для той же смеси Окада с сотр. [49] показали необходимость коррекции на термические флуктуации, особенно, для ранних стадий распада. Эффект теплового шума может быть незначительным, пока глубина термического отжига достаточно велика [50]. Справедливость теории КХК впоследствии была установлена для других систем [51, 52]. Типичная временная эволюция профилей светорассеяния, предполагающая справедливость теории КХК, показана на рис. 11.10, *a*.

Когда разделение фаз происходит ниже линейного предела, амплитуда флуктуаций возрастает из-за взаимодействия дополнительных мод, возникающих на промежуточных и поздних стадиях СР. Линеаризованное уравнение КХК становится неадекватным для описания поздних стадий (рис. 11.10, *b*). Не существует аналитического решения для роста пространственно-концентрационных флуктуаций, которые возникают в последовательности нелинейных и неравновесных процессов. Такой нелинейный процесс СР удобнее анализировать в трех отдельных режимах: раннем, промежуточном и конечном.

Общий подход к описанию процесса роста — это закон подобия, который, прежде всего, показывает подобие структурного фактора  $S(q, t)$  на конечной стадии структурному фактору на предшествующих стадиях. Структурный рост охватывает только изменение размера и/или масштаб, сохраняя самоподобие формы домена. Длина в различные времена может масштабироваться по следующим соотношениям:

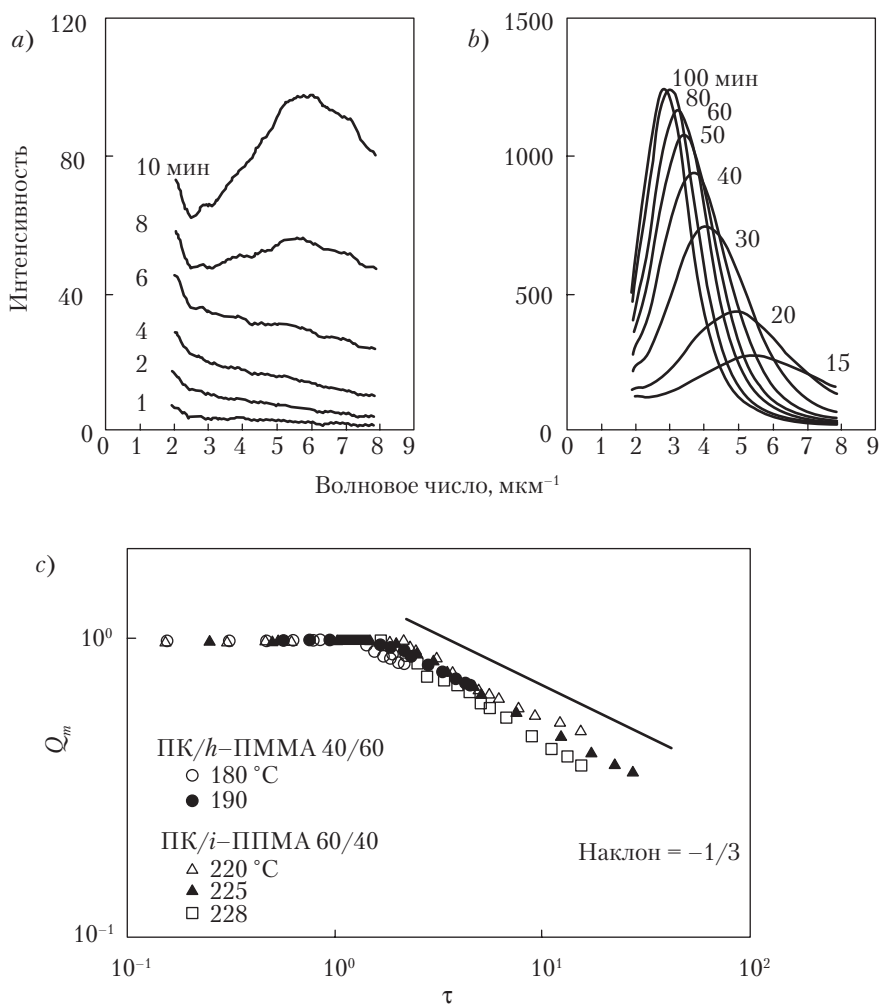


Рис. 11.10. Временная эволюция профилей светорассеяния смеси (40/60) ПК/*i*-ППМА после скачка температуры от комнатной до 220 °С: *a* — начальная стадия; *b* — конечная стадия; *c* — универсальная кривая с приведенными переменными  $Q_m$  в зависимости от  $\tau$ , которая показывает хорошее наложение с приблизительным наклоном  $-1/3$  [52]

$$q_m(t) \approx [\Lambda(t)]^{-1} \propto t^{-\alpha}; \quad (11.17)$$

$$I_m(t) \approx \langle \eta(t)^2 \rangle \Lambda(t)^3 \propto t^{-\beta}, \quad (11.18)$$

где  $\Lambda(t)$  — размерный масштаб периодических флуктуаций.

Для экспонент предсказывались различные величины при соотношении  $\beta = 3\alpha$  на конечных стадиях СР, но на промежуточных стадиях  $\beta > 3\alpha$ , где  $\langle \eta(t^2) \rangle$  не достиг-

ло своих предельных значений [53]. Типичные значения  $\alpha$ , полученные компьютерным моделированием на основе метода Монте–Карло, модели Изинга и модели Ландау–Гинзбурга, варьируются в пределах от  $1/5$  до  $1$  [53]. На опыте получена величина  $\alpha$ , равная  $1/3$  в большинстве высокомолекулярных смесях с поверхностной закалкой (рис. 11.10, с) [52], но она стремится к  $1$  на конечных стадиях, когда глубины закалки становятся большими [48–52].

Наблюдаемая степенная взаимосвязь сильно зависит от молекулярного веса, состава смеси (критического или некритического) и глубины закалки. Величины  $\alpha$  и  $\beta$  часто зависят от времени, и между различными процессами укрупнения имеется точка пересечения. Поэтому трудно выявить временную универсальность без приведения переменных к безразмерным величинам, то есть к приведенным времени и максимуму рассеяния  $Q_m(t)$ , а именно:

$$\tau = t/t_c = D \xi^{-2} t; \quad (11.19)$$

$$Q_m(\tau) = q_m(\tau)/q_m(0), \quad (11.20)$$

где  $\xi$  — длина корреляции;  $D$  — кажущийся коэффициент диффузии.

Для большинства смесей из гомополимеров было подтверждено универсальное самоподобие, как и для металлических сплавов и смесей растворов [54]. Нарушение универсального самоподобия было отнесено на счет полимерного эффекта [48], то есть зацепления цепей вызывают отступление от временной универсальности. Далее, добавление блок-сополимерных добавок в гомополимерные смеси приводит к сильному ветвлению приведенной обобщенной кривой, то есть графика зависимости  $Q_m(\tau)$  от  $\tau$ . Ко с сотр. [55] также обнаружили отсутствие временной универсальности в смесях ПК/s–ПММА из-за образования сополимеров ПК–ПММА посредством реакции обмена в межфазной области. Изотопный эффект вызвал нарушение обобщенной кривой, построенной для дейтерированных и протонированных полибутадиеновых смесей [51].

Спинодальный распад может вызываться химической реакцией — см. также главу 13. Этот процесс хорошо проявляется в смеси эпоксидной смолы и полиэфирсульфона (ПЭС) [56]. На рис. 11.11, а показана фазовая диаграмма типа НКТР для смеси эпоксидная смола–ПЭС. Можно было ожидать, что НКТР будет падать, и двухфазная область будет превалировать при увеличении молекулярного веса смолы по мере отверждения. Эта ситуация схематически показана стрелками на рис. 11.11, а. Смесь состава  $\phi$  изначально (при  $T_{\text{отв}}$ ) является однофазной системой. Однако по мере протекания реакции отверждения система будет переходить в двухфазный режим, то есть в процессе отверждения имеет место спинодальный распад. Во время отверждения появляется кольцевая картина светорассеяния (рис. 11.11, б). Кольцевая картина становится ярче и диаметр кольца уменьшается по мере отверждения. Ситуация представлена в виде изменения профиля светорассеяния по мере застывания. Кольцевая картина и характерное изменение профиля светорассеяния — признаки спинодального распада.

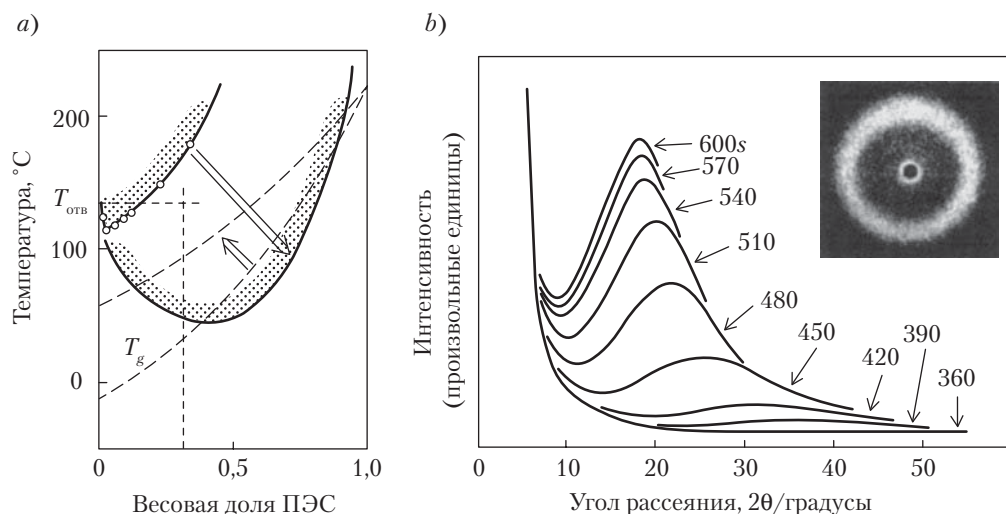


Рис. 11.11. *a* — схематическое представление изменения фазовой диаграммы типа НКТР и  $T_g$  при отверждении смеси эпоксидная смола–ПЭС; *b* — изменение профиля рассеяния света в конфигурации  $Vv$  при отверждении смеси эпоксидная смола–ПЭС–DDM (диамин-дифенилметан) (100/30/26); температура процесса 140 °С. Профиль рассеяния — это след, оставленный гониометром на кольцевой картине [56]

Спинодальный распад, вызванный химической реакцией, существенно подавляется при использовании реакционноспособного ПЭС. Подобный распад наблюдался в системе ПФО–триаллилизотиоцианурат [58]. К системам этого типа относятся ударопрочная эпоксидная смола, упрочненная каучуком акриловая смола (частицы ПММА–каучуковая матрица), образованная радикальной полимеризацией смеси 80/20 мономера ММА с сополимером этилена и винилацетата, гибридные материалы полиамид–кремнезем, полученные по золь-гельной технологии, и исключительно высокопрочный каучук (около 60 МПа), полученный пероксидным сшиванием системы гидрогенизованный нитрильный каучук–диметакрилат цинка [59].

Спинодальный распад, вызванный химическими реакциями, протекает изотермически, но глубина закалки  $\Delta T$ , выраженная через различие между НКТР и температурой реакции, возрастает со временем. Этот процесс эквивалентен последовательному увеличению глубины закалки. Эта ситуация отличается от знакомой нам ситуации СР при постоянной глубине закалки, то есть изотермическое СР после температурного подскока (или падения), при котором  $\Delta T$  сохраняется постоянной. Однако однородная морфология всегда сохраняется, как и в случае СР при постоянной закалке. Тогда возникает вопрос, может ли СР, индуцированный химической реакцией, привести к образованию однородной двухфазной структуры аналогично тому, как это происходит в процессе СР при постоянной глубине

закалки. Положительный ответ поддерживают результаты компьютерного моделирования на основе нелинейного уравнения диффузии Канна–Хилльярда [60]. То же самое должно иметь место при отливке растворов полимерных смесей [61] и при СР после зависящего от сдвигового усилия растворения при экструзии и литье [62, 63].

## Г. Конкуренция между кристаллизацией и фазовым распадом

Известно, что ПВДФ взаиморастворим с ПММА при низких температурах. Смесь проявляет тенденцию к разделению фаз при повышенных температурах; величина НКТР составляет около 350 °C [64]. Ниже температуры плавления  $T_m$  ( $\approx 178$  °C) ПВДФ кристаллизуется из гомогенного расплава [65]. При более низких температурах, намного ниже  $T_m$ , происходит разделение фаз жидкость–жидкость, что ясно из микроскопических исследований развития структуры после падения температуры [66]. Таким образом, ВКТР лежит ниже  $T_m$ , и кристаллизация имеет место в нем самом выше ВКТР, тогда как ниже ВКТР происходит как разделение фаз жидкость–жидкость, так и кристаллизация. В таких ситуациях трудно экспериментально определить фазовую границу, соответствующую равновесной/НКТР, обычным методом определения точки помутнения. Следует обратиться к кинетическому анализу развития конкуренции двух процессов.

При обсуждении кинетических аспектов кристаллизации и разделения фаз жидкость–жидкость удобно использовать интегральную интенсивность рассеяния, то есть инвариант  $Q$ , определенный как [67]

$$Q = \int_0^{\infty} I(q) q^2 dq. \quad (11.21)$$

Изменения во времени инвариантов  $Hv$  и  $Vv$ ,  $Q_{Hv}$  и  $Q_{Vv}$ , в системах ПВДФ–ПММА после падения температуры из однофазного расплава до различных низких температур показаны на рис. 11.12 [68]. Как видно на рис. 11.12, *a*, оба инварианта чистого ПВДФ постепенно возрастают со временем отжига после температурной закалки. Подобные временные изменения наблюдались в смеси 60/40 при высокой температуре отжига  $T_a$  (рис. 11.12, *b*). Такие временные изменения типичны для кристаллизации в полимерах. Напротив, как видно на рис. 11.12, *c*,  $Q_{Vv}$  при низкой температуре  $T_a$  быстро растет и достигает максимума, а затем выравнивается, тогда как  $Q_{Hv}$  начинает возрастать уже после конечной точки увеличения  $Q_{Vv}$ . Следовательно, можно анализировать положение ВКТР с помощью четырех кинетических переменных —  $\kappa$ ,  $q_m$ ,  $D$  и  $G$  — следующим образом:

1. Начальный наклон временного изменения  $Q_{Hv}$ ,  $dQ_{Hv}/dt$ , рассматривается как скорость кристаллизации, тогда как  $dQ_{Vv}/dt$  включает скорость кристаллизации и скорость разделения фаз жидкость–жидкость. Отношение двух констант скорости,  $\kappa \equiv (dQ_{Hv}/dt)/(dQ_{Vv}/dt)$ , должно быть параметром, который описывает относительную скорость разделения фаз.  $\kappa$  уменьшается с увеличением  $T_a$ ; резкое падение  $\kappa$  наблюдалось при  $T_{c,\kappa}$ . Это уменьшение  $\kappa$  указы-

вает на возникновение разделения фаз жидкость-жидкость при  $T_{c,k}$ , когда  $T_a$  уменьшается.

2. Как видно на рис. 11.12, *с*, при самой низкой температуре  $T_a$  вклад кристаллизации в суммарную интенсивность рассеянного света в конфигурации  $Vv$ ,  $I_{Vv}$ , на ранних стадиях пренебрежимо мал. Поэтому можно наблюдать за деталями разделения фаз жидкость-жидкость по начальному изменению величины  $I_{Vv}$ . Теория спинодального распада позволяет получить характеристическое волновое число  $q_m$ , при котором флуктуации концентрации растут быстрее всего, и кажущийся коэффициент диффузии  $D$ , исходя из временного изменения профиля рассеяния  $Vv$ . С помощью линеаризованной теории, которая предполагает, что:

$$q_m^2 \propto |T_a - T_c| \quad (11.22)$$

$$D \propto |T_a - T_s| T_a, \quad (11.23)$$

можно определить спинодальную температуру  $T_s$  (рис. 11.12).

3. На ранней стадии кристаллизации  $Q_{Hv}$  считается пропорциональной объемной доле кристаллитов, так что линейную скорость роста можно записать как

$$G \propto d(Q_{Hv}^{1/3})/dt \quad (11.24)$$

Температурная зависимость  $G$  в виде зависимости  $Q_{Hv}^{1/3}$  от  $[T(\Delta T)]^{-1}$  показывает разрыв, то есть наблюдается резкое увеличение  $G$  при  $T_{c,c}$  при уменьшении  $T_c$ . Эта ситуация указывает на наличие перехода от нормальной кристаллизации к кристаллизации другого типа, а именно кристаллизации, ускоренной фазовым разделением жидкость-жидкость [69].

Критические температуры  $T_{c,k}$ ,  $T_{s,q}$ ,  $T_{s,D}$  и  $T_{c,c}$ , полученные из анализа этих трех кинетических переменных, оказались очень близки друг другу (рис. 11.13, *а*) а результаты подтверждают фазовое поведение ВКТР. Подобное поведение ВКТР было также обнаружено в смесях поли-ε-капролактон (ПКЛ)–САН. На рис. 11.13, *б* показана ВКТР как функция содержания акрилонитрила [70, 71].

Недавно подобное сочетание НКТР и ВКТР наблюдалось в смеси синдиотактического полипропилена (с-ПП) с эластомерным сополимером этилен-пропилендиенового мономера (ЭПДМ) [72]. ВКТР исчезает с ростом температуры кристаллизации. Авторы исследования полагают, что поведение ВКТР вызвано фазовым разделением из-за кристаллизации, и это следует отнести скорее к фазовому переходу твердое состояние–жидкость, чем к истинному разделению фаз жидкость–жидкость.

Даже во взаиморастворимых смесях без ВКТР ниже  $T_m$  имеет место фазовая сегрегация некристаллизующихся примесей. Эта ситуация отличается от рассмотренной выше конкуренции между кристаллизацией и спинодальным распадом, поскольку она вызвана собственно кристаллизацией. То есть, когда взаимораство-

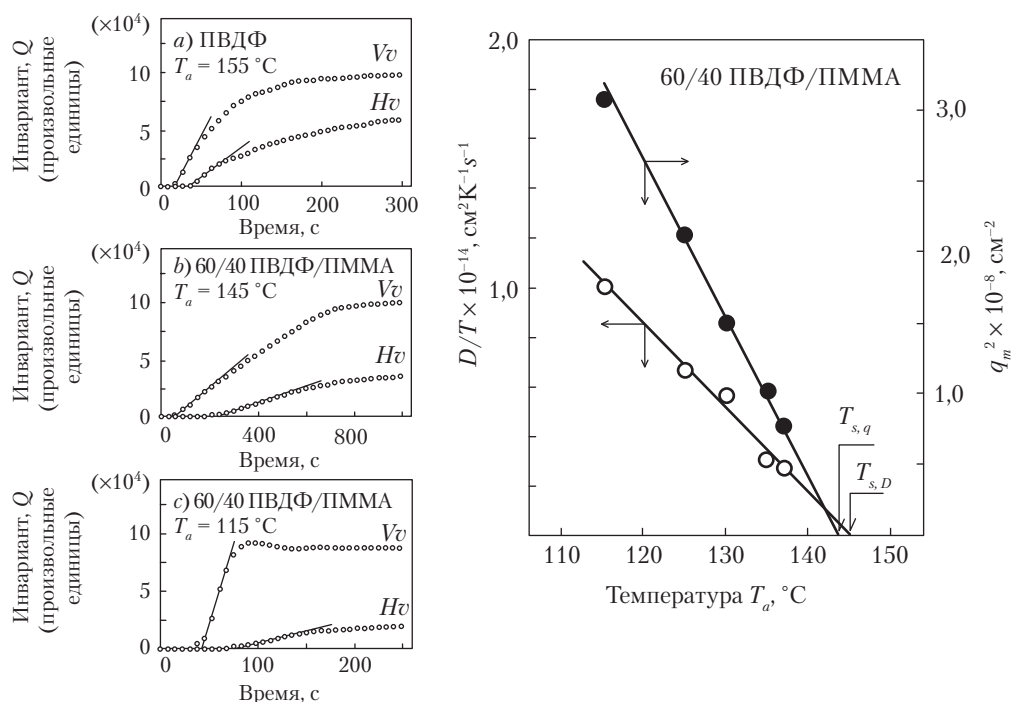


Рис. 11.12. Изменение во времени инвариантов  $Q_{Vv}$  и  $Q_{Hv}$  в системах ПВДФ–ПММА после падения температуры из однофазных расплавов (слева). Графики зависимости  $q_m^2$  и  $D/T$  от температуры, позволяющие найти спинодальную температуру  $T_s$  (справа) [68]

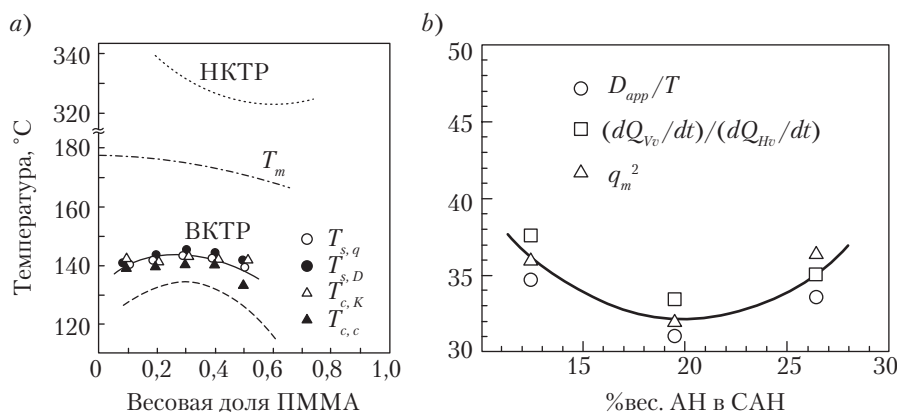


Рис. 11.13. *a* — фазовая диаграмма смеси ПВДФ–ПММА. Граница фазы типа ВКТР вычерчена по четырем кинетическим переменным разделения фаз жидкость-жидкость и кристаллизации [68]; *b* — граница ВКТР в смесях ПКЛ–САН при постоянном составе (60/40) [71]



римая смесь испытывает кристаллизацию, некристаллические примеси вытесняются из кристаллитов (см. главы 6 и 9). Степень вытеснения может зависеть от относительной скорости  $D/G$  (скорости диффузии  $D$  некристаллического компонента и скорости роста кристаллитов  $G$ ) [73]. В зависимости от величины  $D/G$  могут возникать различные кристаллические морфологии. Пример этого наблюдается в смеси ПП с частично гидрогенизированным сополимером стирол-инден [10]. Во время кристаллизации при 105 °С (характерная температура, превышающая температуру максимальной скорости кристаллизации  $T_{\max}$ ), картина светорассеяния в конфигурации  $V\nu$  изменяется от одиночного кольца к двойному, а затем возникает гало без колец; при этом рассеяние  $H\nu$  было стержневого типа. Такое изменение во времени картины рассеяния указывает на то, что первичные ламели растут достаточно сильно в радиальном направлении в сферолитах, а перекрестные ламели растут не столь плотно, чтобы создать сферолит с положительным  $\Delta n$ . Ниже  $T_{\max}$  ( $T_c = 85$  °С) развиваются неперекрестные и фрагментированные ламели, а примеси уходят из ламеллярных стоп с образованием аморфных доменов размером около 0,1 мкм.

#### Д. Уменьшение размеров и стабильность морфологии при реакционном смешении

Типичный пример реакционного смешения дается системой, содержащий полиамид (ПА) и полиолефины с небольшим количеством ангидрида малеиновой кислоты (АМК). Этот тип взаиморастворимости был использован для приготовления «суперударопрочного нейлона» (см. главы 17 и 25). Сополимер стирола с ангидридом малеиновой кислоты (САМК) часто смешивают с САН перед реакционным смешением с ПА [74]. Размер частиц, образовавшихся при реакционном смешении ПА-6 с функционализированным АМК полистиролом (ПС), уменьшаются на два порядка величины по сравнению с нереактивной системой ПА-6/ПС, в которой размер частиц составлял 3,2 мкм [75]. Химические реакции, протекающие на межфазных границах во время переработки, оказывают влияние на морфологию и, следовательно, свойства материала. В ходе реакции образуются блок- или привитые сополимеры. Считается, что эти сополимеры должны снижать межфазное натяжение и предотвращать коалесценцию диспергированных частиц. Процесс уменьшения размеров можно анализировать количественно с помощью светорассеяния.

На рис. 11.14 показаны примеры графиков Дебая–Бики для реактивной системы ПКЛ–СТВН (жидкий нитрильный каучук с  $\alpha$ -,  $\omega$ -карбоксильными концевыми группами), смешанной с  $\gamma$ -аминопропилтриэтоксисилоном (АПС), который использовался как усиливающий взаимодействие агент [76]. Из наклона и пересечения рассчитывалась длина корреляции  $\xi$ , а затем средний радиус диспергированных частиц  $R$  и удельная площадь граничной области  $S_{sp}$  (см. уравнения (11.3)–(11.5)). На рис. 11.14 (части *a–c*) представлен процесс уменьшения размера в виде изменения во времени величин  $\xi$ ,  $R$  и  $S_{sp}$ . Уменьшение размера ускоряется при добавлении АПС.

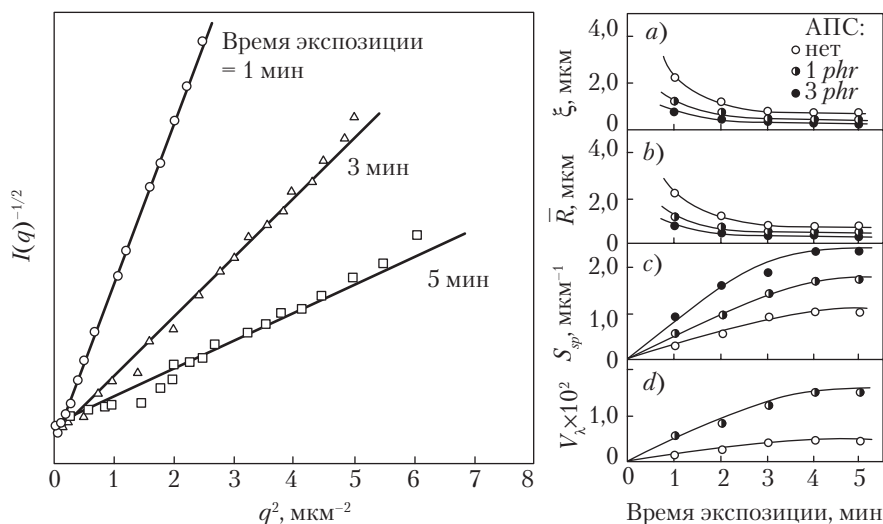


Рис. 11.14. Примеры графиков Дебая–Бики для смеси 80/20 ПКЛ–СТВН (без добавления АПС) (слева) и изменение во времени морфологических параметров во время смешения в расплаве смеси ПКЛ–СТВН–АПС (=80/20/изменяемая величина) (справа) [76].  $V_\lambda$  на рис. d — объемная доля граничных областей ( $V_\lambda = S_{sp} \lambda$ ), где  $\lambda$  — толщина граничного слоя по данным эллипсометрии (см. раздел III.Е)

На рис. 11.15 представлены результаты изучения морфологической стабильности реактивной смеси ПА, ПП и ПП с привитым ангидридом малеиновой кислоты (ПП–АМК) [77]. После смешения в расплаве при температуре 240 °С смесь отжигалась в статических условиях при той же температуре. Изменение размера части  $D$  во времени оценивалось с помощью метода светорассеяния. В неактивной системе (ПП–АМК = 0)  $D$  возрастал с увеличением времени отжига  $t_a$ . Это указывает на наличие коалесценции во время отжига. Напротив, в реактивной системе, содержащей большое количество реактивного компонента (ПП–АМК = 35 или 70 весовых частей на 100 частей полимера)  $D$  оставался постоянным, то есть сополимеры, образованные по реакции, исключают коалесценцию. Следует отметить, что эта стабилизация морфологии достигалась только после короткой продолжительности реакции ( $t_r = 1$  мин).

Наклон  $\alpha$ , который является мерой скорости коалесценции, построен в зависимости от времени экспозиции на рис. 11.15, b. Можно видеть, что даже при низком содержании ПП–АМК (ПП–АМК = 1 вес.ч.) надежная стабилизация устанавливается после продолжительности реакции  $t_r = 10$  мин. Это указывает на достаточное покрытие границы привитыми полимерами, образованными *in situ*, что обеспечивает энтропийное отталкивание между соседними частицами. При более высоком содержании ПП–АМК стабилизация эффективна при более коротких  $t_r$ .

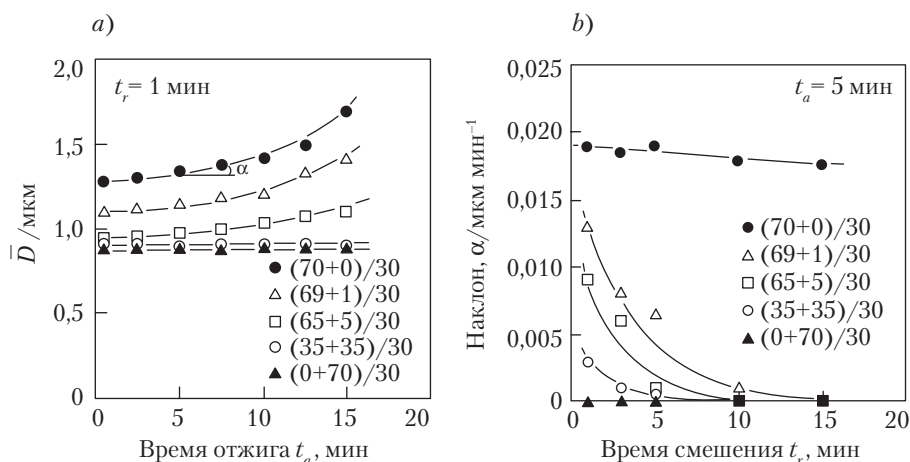


Рис. 11.15. *a* — изменение во времени среднего размера частиц  $D$  при статическом отжиге при температуре  $240^\circ\text{C}$  после смешения в расплаве в течение 1 мин. (наклон  $\alpha$  может характеризовать скорость коалесценции); *b* — скорость коалесценции в зависимости от времени нахождения  $t_r$  в смесителе. Числа указывают состав смеси (ПП + ПП-МА)–аПА [77]

## Е. Границы раздела полимер–полимер

Границы раздела между неодинаковыми полимерами являются интересным объектом исследований, которые ведут к лучшему пониманию адгезии между двумя полимерами и объемных свойств полимерных смесей. Если два полимера взаиморастворимы, то коэффициент взаимной диффузии можно оценить посредством измерения времени изменения толщины пограничного слоя после соединения. Путем измерения толщины слоя для взаимонерастворимой пары при равновесии, можно определить величину параметра  $\chi$ . Эта ситуация дает одну из редких возможностей исследования положительных параметров  $\chi$  во взаимонерастворимых смесях (см. главу 3). Также представляет интерес влияние химической реакции на толщину межфазной границы во взаимонерастворимых парах при реакционном смешении.

На рис. 11.16, *a* показано изменение толщины межфазной границы между ПММА и САН в зависимости от времени отжига  $t$  при температуре  $130^\circ\text{C}$  [22, 78]. Толщина  $\lambda$  во взаимонерастворимой системе — смеси САН-5–ПММА — остается постоянной даже после длительного отжига, то есть  $\lambda = 19$  нм оказывается равновесной толщиной для этой комбинации. Напротив, во взаиморастворимой смеси САН-25–ПММА  $\lambda$  увеличивается с увеличением времени отжига, что указывает на взаимную диффузию полимеров на фазовой границе.

Согласно теории, предложенной Брошаром с сотр. [79], по времени изменения  $\lambda$  можно оценить коэффициент взаимной диффузии  $D$  как  $\lambda = 2(D_r t)^{1/2}$ . Результат такой оценки показан на рис. 11.16, *b* [78]. Он подтверждает «медленную

теорию», которая считает, что  $D$  определяется более медленной компонентой [79]. Граница раздела между ПС и поливинилметилэфиром (взаиморастворимая пара) также изучалась с помощью эллипсометрии и зеркального отражения нейтронов [80].

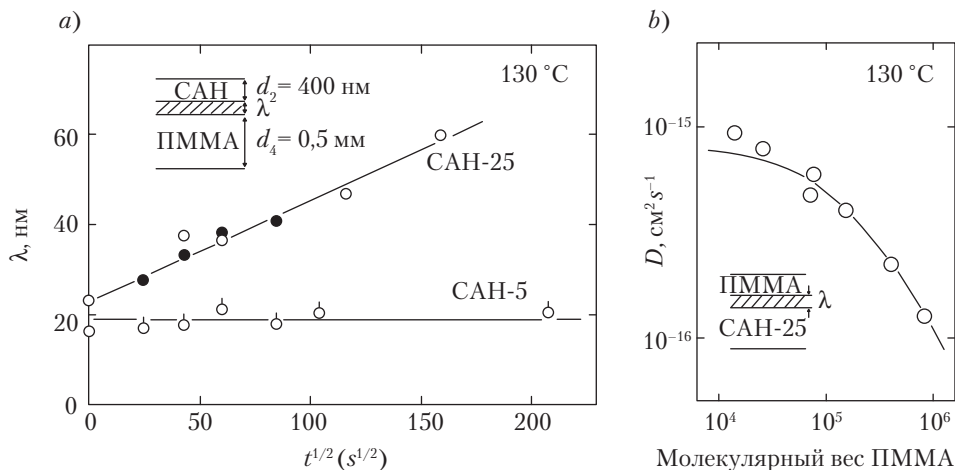


Рис. 11.16. *a* — изменение во времени толщины межфазной границы между САН-25 и ПММА (взаиморастворимая пара), а также между САН-5 и ПММА (взаимонерастворимая пара) [22]; *b* — зависимость коэффициента взаимодиффузии от молекулярного веса

Толщина межфазной границы в серии взаимонерастворимых систем ПММА–САН и ПС–сополимер стирола и метилметакрилата с различным составом сополимеров была определена методом эллипсометрии, и результат сравнивался с результатом расчета по теории межфазных границ (11.25) [81]. Толщина межфазной границы между ПММА и САН-38,7, найденная методом просвечивающей электронной микроскопии с применением окрашивания  $RuO_4$ , сравнивалась с величиной, определенной с помощью эллипсометрии, и было получено хорошее согласие [82]. Толщина измерялась при различных температурах. На рис. 11.17, *a* представлена температурная зависимость  $\lambda$  [83]. Параметр взаимодействия можно оценить, зная  $\lambda$ , по теории Бросеты с сотр. [84], которая дает

$$\lambda = \frac{2b}{(6\chi)^{1/2}} \left[ 1 + \frac{\ln 2}{\chi} \left( \frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_B} \right) \right], \quad (11.25)$$

где  $r_i$  — число сегментов в полимере  $i$ ;  $b$  — длина сегмента Куна (0,8 нм).

Полученные величины показаны на рис. 11.17, *b* в зависимости от температуры. Далее, с помощью модели бинарного взаимодействия (глава 3) можно оценить параметры сегментального взаимодействия  $\chi_{i-j}$ :

$$\chi = \beta_{\chi_{C-MMA}} + (1 - \beta)_{\chi_{АН-MMA}} - \beta(1 - \beta)_{\chi_{C-АН}}, \quad (11.26)$$

где  $\beta$  – молярная доля АН в сополимере; величины  $\chi_{i-j}$  также приводились в зависимости от температуры [83]. Температурная зависимость  $\chi$  и  $\chi_{i-j}$  обсуждалась с точки зрения теории уравнения состояния [85, 86].

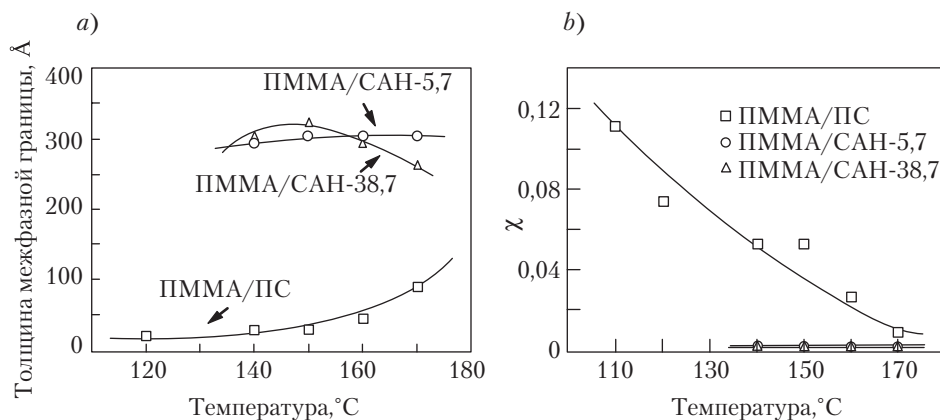


Рис. 11.17. Температурная зависимость (а) толщины межфазной границы и (б) параметров  $\chi$ , рассчитанных по уравнению (11.25) [83]

Вязкость разрушения межфазной границы  $G_c$  между ПК и САН-25 измерялась двухконсольным способом в зависимости от длительности соединения [87]. При увеличении времени соединения величина  $G_c$  монотонно увеличивается, а затем остается на одном уровне примерно 30 Дж/м<sup>2</sup>. Толщина межфазной границы  $\lambda$ , найденная с помощью эллипсометрии, также сначала возрастала, а затем оставалась неизменной. Равновесная толщина устанавливалась после нескольких минут отжига. Напротив, изменение вязкости разрушения межфазной границы продолжалось в течение более длительного времени (около 10 мин). Задержка объясняется следующим образом. Равновесная граница создается взаимной диффузией неодинаковых цепей через границу раздела. Чтобы адгезия увеличивалась, для достижения высокой концентрации зацеплений внутри и около граничного слоя требуется дальнейшая диффузия. График зависимости  $G_c$  от  $\lambda$  в двойном логарифмическом масштабе для различных систем ПК–САН, отличающихся содержанием АН, представляет собой прямую линию с наклоном 2, что соответствует теоретическому результату, основанному на рептационной модели Фостера и Вула [88]:

$$G_c \propto \lambda^2. \quad (11.27)$$

На рис. 11.18 показано изменение во времени толщины межфазного слоя между аморфным полиамидом и смесью САН-25 с САМК-23 [21]. Отметим, что САМК

взаиморастворим с САН и вступает в реакцию с концами полиамидных цепей. В отсутствие САМК  $\lambda$  не изменяется. Если САМК смешан с САН, то  $\lambda$  со временем уменьшается, что указывает на образование *in situ* привитого сополимера САМК–полиамид на межфазной границе.

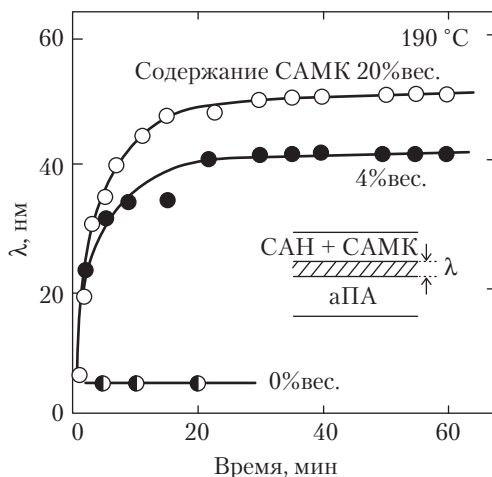


Рис. 11.18. Изменение во времени толщины межфазного слоя в системе аморфный ПА–(САМК+САН) [21]

Сочетание данных эллипсометрии (то есть  $\lambda$ ) с данными светорассеяния (то есть  $S_{sp}$ ) при реакционной обработке позволяет определить объемную долю граничного слоя  $V_{\lambda}$ , равную произведению  $S_{sp} \lambda$ . Как было показано на рис. 11.14, реактивная система имеет значительно большую объемную долю межфазных областей, чем неактивная система [76].

Толщина межфазной границы в системах ПП–ПА–ПП привитый малеиновым ангидридом по эллипсометрической оценке составляет  $\lambda = 40$  нм, что намного больше, чем размер клубков в полимерных компонентах, например, среднеквадратичный радиус инерции для ПП  $\langle s^2 \rangle^{1/2} = 3,7 \cdot 10^{-2} M^{1/2} \approx 10$  нм [77]. Очень толстый граничный слой может быть следствием волнистости поверхности. Когда образуемые *in situ* цепи блок- или привитого сополимера накапливаются в слишком большом количестве на границе раздела, цепи сополимера вынуждены располагаться перпендикулярно к поверхности и дестабилизировать границу. Другими словами, избыточное накопление может приводить к отрицательному граничному натяжению, так что граничная область будет стремиться к увеличению с образованием волнистости. В предельном случае волнистости сополимер будет уходить от границы и образовывать мицеллы. Пример такого явления наблюдался в системе ПС–СООН–ПММА–эпоксидная смола [89]. Толстый граничный слой, выявленный эллипсометрией, может быть связан с амплитудой волнистости, а также образованием мицелл у выступов волнистости.

## IV. Литература

1. D.R. Paul and S. Newman (eds.), *Polymer Blends*, Academic Press, New York, 1978.
2. O. Olabisi, L.M. Robeson, and M.T. Shaw, *Polymer-Polymer Miscibility*, Academic Press, New York, 1979.
3. L.A. Utracki (ed.), *Two-Phase Polymer Systems*, Hanser, New York, 1991.
4. J. Gunton, M. San Miguel and P.S. Sahni, «The Dynamics of First Order Phase Transitions», in *Phase Transitions and Critical Phenomena*, C. Domb and J.L. Lebowitz (eds.), Academic Press, New York, 1978.
5. J.S. Higgins and R.S. Stein, *J. Appl. Cryst.*, 11, 346 (1978).
6. T. Kyu, «Time Resolved Characterization of Polymer Phase Transitions», in *Compressive Polymer Science*, S.L. Aggarwal and S. Russo (eds.), Elsevier Science, Ltd., Oxford, 1996, Ch. 13.
7. P. Debye and A.M. Bueche, *J. Appl. Phys.*, 20, 518 (1949).
8. M. Moritani, T. Inoue, M. Motegi, and H. Kawai, *Macromolecules*, 3, 433 (1970).
9. T. Okada, H. Saito, and T. Inoue, *Macromolecules*, 25, 1908 (1992).
10. C.H. Lee, H. Saito, and T. Inoue, *Macromolecules*, 28, 8096 (1995).
11. P. Bothorel, *J. Colloid. Interface Sci.*, 27, 529 (1968).
12. S. Kielich, *Chem. Phys. Lett.*, 10, 516 (1971).
13. P. Tancrede, P. Bothorel, P. Romain, and D. Patterson, *J. Chem. Soc., Faraday II*, 73, 15 (1977).
14. E.W. Fischer, G.R. Strobl, D. Dettenmaier, M. Stamm, and N. Steidle, *Faraday Discuss.*, 68, 26 (1979).
15. D. Rigby and R-J. Roe, *J. Chem. Phys.*, 89, 5280 (1988).
16. H. Saito, M. Takahashi, and T. Inoue, *Macromolecules*, 24, 6536 (1991).
17. F.A. Modine, R.W. Major, and E. Sonder, *Appl. Opt.*, 14, 757 (1975).
18. E. Mochida, *Technical Report of ORC Manufacturing Co., Ltd.*, ORC Co., Tokyo, 1987.
19. P. Drude, *Ann. Physik*, 272, 532 (1889).
20. E. Passaglia, «Introduction», in *Ellipsometry in the Measurement of Surfaces and Thin Films*, E. Passaglia, R.R. Stromberg, and J. Kruger (eds.), NBS Misc. Publication 256, National Bureau of Standards, Washington, 1964.
21. S. Yukioka and T. Inoue, *Polymer*, 35, 1182 (1994).
22. S. Yukioka and T. Inoue, *Polym. Commun.*, 32, 17 (1991).
23. E. Helfand and Y. Tagami, *J. Chem. Phys.*, 56, 3592 (1972).
24. E.J. Moskala, D.F. Varnell, and M.M. Coleman, *Polymer*, 26, 228 (1985).
25. M.B. Djordjevic and R.S. Porter, *Polym. Eng. Sci.*, 23, 650 (1983).
26. H. Saito, M. Matsuura, and T. Inoue, *J. Polym. Sci. B, Polym. Phys.*, 29, 1541 (1991).
27. H. Saito, M. Matsuura, T. Okada, and T. Inoue, *Polymer J.*, 21, 357 (1989).
28. P.J. de Gennes, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 12, 193 (1971).
29. J.T. Bendler, *Macromolecules*, 10, 162 (1977).
30. C.D. Patterson, A.P. Kennedy, and J.P. Latham, *Macromolecules*, 10, 667 (1977).
31. P. Cifra, E.E. Karasz, and W.J. McKnight, *Macromolecules*, 21, 446 (1988).
32. E. Nies and H. Xie, *Macromolecules*, 26, 1689 (1993).
33. H. Watanabe, T. Sakamoto, and T. Kotaka, *Macromolecules*, 18, 1008 (1985).

34. B.R. Hahn and J.H. Wendolff, *Polymer*, 26, 1619 (1985).
35. H. Saito and T. Inoue, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 25, 1629 (1987).
36. Y. Kijima, T. Kawaki, and T. Inoue, «Birefringence in Injection-Molded Polymer Blends», in *Two-Phase Polymer Systems*, L.A. Utracki (ed.), Hanser Publishers, New York, 1991, Chapter 9.
37. H. Saito, M. Takahashi, and T. Inoue, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 26, 1761 (1988).
38. H. Saito, H. Miyashita, and T. Inoue, *Macromolecules*, 25, 1824 (1992).
39. J.A. Zawada, C.M. Ylitalo, G.G. Fuller, R.H. Colby, and T.E. Long, *Macromolecules*, 25, 2896 (1992).
40. J.A. Janeschits-Kriegel, *Polymer Melt Rheology and Flow Birefringence*, Springer-Verlag, Berlin, 1983.
41. S. Wu, *Polymer*, 28, 1144 (1987).
42. S. Wu, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 25, 2511 (1987).
43. J.W. Cahn and J.E. Hilliard, *J. Chem. Phys.*, 28, 258 (1959).
44. J.W. Cahn, *J. Chem. Phys.*, 42, 93 (1965).
45. H.E. Cook, *Acta Metall.*, 18, 297 (1970).
46. K. Binder, *J. Chem. Phys.*, 79, 6387 (1983).
47. H.L. Snyder, P. Meakin, and S. Reich, *Macromolecules*, 16, 757 (1983).
48. T. Hashimoto, J. Kumaki, and H. Kawai, *Macromolecules*, 16, 641 (1983).
49. M. Okada and C.C. Han, *J. Chem. Phys.*, 85, 5317 (1985).
50. J. Kumaki and T. Hashimoto, *Macromolecules*, 19, 763 (1986).
51. F.S. Bates and P. Wiltzius, *J. Chem. Phys.*, 91, 3258 (1989).
52. T. Kyu and D.-S. Lim, *Macromolecules*, 24, 3645 (1991).
53. P. Wiltzius and A. Cumming, *Phys. Rev. Lett.*, 66, 3000 (1991).
54. H.L. Snyder and P. Meakin, *J. Chem. Phys.*, 73, 217 (1985).
55. C. Ko, T. Kyu, and S.D. Smith, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 33, 517 (1995).
56. K. Yamanaka and T. Inoue, *Polymer*, 30, 662 (1989).
57. B.S. Kim, T. Chiba, and T. Inoue, *Polymer*, 36, 43 (1995).
58. H. Fujiwara, B.S. Kim, and T. Inoue, *Polym. Eng. Sci.*, 36, 1541 (1996).
59. T. Inoue, *Prog. Polym. Sci.*, 20, 119 (1995).
60. T. Ohnaga, W. Chen, and T. Inoue, *Polymer*, 35, 3774 (1994).
61. T. Inoue, T. Ougizawa, O. Yasuda, and K. Miyasaka, *Macromolecules*, 18, 57 (1985).
62. M. Okamoto, Y. Shiomi, and T. Inoue, *Polymer*, 36, 81 (1995).
63. M. Okamoto and T. Inoue, *Polymer*, 35, 257 (1994).
64. R.E. Bernstein, C.A. Cruz, D.R. Paul, and J.W. Barlow, *Macromolecules*, 10, 681 (1977).
65. B.S. Morra, R.S. Stein, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 20, 2234 (1982).
66. H. Saito, Y. Fujita, and T. Inoue, *Polym. J.*, 19, 405 (1987).
67. J. Koberstein, T.P. Russell, and R.S. Stein, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 17, 1719 (1979).
68. H. Tomura, H. Saito, and T. Inoue, *Macromolecules*, 25, 1611 (1992).
69. M. Matsuura, H. Saito, S. Nakata, Y. Imai, and T. Inoue, *Polymer*, 33, 3210 (1992).
70. P. Svoboda, J. Kressler, and T. Inoue, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, B35, 505 (1996).
71. P. Svoboda, J. Kressler, T. Chiba, T. Inoue, and H.W. Kammer, *Macromolecules*, 27, 1154 (1994).



72. A. Ramanujan, «Phase Behavior and Vulcanization Induced Phase Separation in Blends of Syndiotactic Polypropylene and Diene Terpolymer», M.S. Thesis, University of Akron, 1998; C.-Y. Chen, W. Yunus, H.-W. Chiu, and T. Kyu, *Polymer*, 38, 4433 (1997).
73. H.D. Keith and F.D. Padden, Jr., *Polymer*, 25, 28 (1984).
74. Y. Takeda and D.R. Paul, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 30, 1273 (1992).
75. I. Park, J.W. Barlow, and D.R. Paul, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 30, 1021 (1992).
76. M. Okamoto and T. Inoue, *Polym. Eng. Sci.*, 33, 176 (1993).
77. H. Li, T. Chiba, Y. Yang, and T. Inoue, *Polymer*, 38, 3921 (1997).
78. S. Yukioka, K. Nagato, and T. Inoue, *Polymer*, 33, 1171 (1992).
79. F. Brochard, J. Jouffroy, and P. Levinson, *Macromolecules*, 16, 1638 (1983).
80. B. Sauer and D.J. Walsh, *Macromolecules*, 24, 5948 (1991).
81. S. Yukioka and T. Inoue, *Polymer*, 34, 1256 (1993).
82. J. Kressler, N. Higashida, T. Inoue, W. Heckmann, and F. Seiz, *Macromolecules*, 26, 2090 (1993).
83. N. Higashida, J. Kressler, S. Yukioka, and T. Inoue, *Macromolecules*, 25, 5259 (1992).
84. D. Broseta, G.H. Fredrickson, E. Helfand, and L. Leibler, *Macromolecules*, 23, 132 (1990).
85. J. Kressler, N. Higashida, K. Shimomai, T. Inoue, and T. Ougizawa, *Macromolecules*, 27, 2448 (1994).
86. N. Higashida, J. Kressler, and T. Inoue, *Polymer*, 36, 2761 (1995).
87. S. Funaki, N. Higashida, and T. Inoue, *Polym. Networks Blends*, 7, 173 (1997).
88. K.L. Foster and R.P. Wool, *Macromolecules*, 24, 1397 (1991).
89. A. Nakayama, T. Inoue, P. Guegan, P. Khandpur, and C. Macosko, *ACS Polym. Prepr.*, 34, 840 (1993).

# 12. Рассеяние нейтронов и полимерные смеси

Д.Г. Бакнелл, В. Арриги

## I. Введение

Исследование формы, размера и подвижности полимеров длительное время привлекает внимание исследователей. Также постоянно растет число экспериментальных методов, применяемых для изучения физических свойств полимеров. Эффективность измерений в различных диапазонах электромагнитного спектра (рентгеновское, световое и инфракрасное излучения) для установления молекулярной структуры и подвижности хорошо известна. Применение нейтронов для исследований полимеров восходит к началу 1970-х гг., и с тех пор нейтронные методы интенсивно используются для изучения полимерных систем всех типов. Быстрое вовлечение нейтронов в эти исследования произошло благодаря их крайне привлекательным свойствам, делающим нейтронные методы уникальными и гибкими при изучении не только строения, но также динамики объектов. Нейтрон во многих отношениях является идеальным зондом для анализа конденсированного вещества. Имея много преимуществ над другими типами излучений, нейтроны внесли значительный вклад в понимание деталей поведения полимеров.<sup>d</sup>

Нейтроны, генерируемые либо при делении ядер в реакторе, либо в процессах расщепления, обладают энергиями, которые зависят от температуры замедлителя, применяемого для уменьшения их энергии. Эти энергии сравнимы с энергиями колебаний и диффузии в молекулярных системах, и поэтому нейтроны можно использовать для регистрации молекулярного движения в частотном диапазоне от  $10^7$  до  $10^{14}$  Гц. Этот динамический диапазон охватывает области от медленной динамики полимерной рептации до высокочастотных двухатомных колебаний. Кроме того, длины волн нейтронов идеально подходят для проведения структурных измерений в широчайшем диапазоне, начиная от волновой функции водорода и до морфологии макромолекул.

В то время как методы рассеяния света (РС) и малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) опираются на различие показателей преломления или электронной плотности компонентов полимерной смеси, нейтронное рассеяние возникает вследствие различия длин рассеяния. Это отличие дает нейтронному рассеянию значительное преимущество, поскольку позволяет наблюдать за легкими элементами, такими как водород, в присутствии тяжелых элементов. Элементарная длина рассеяния нейтронов  $b_i$  определяется взаимодействием ядро–нейтрон, и изменяется довольно случайно по периодической таблице. Еще более важно то, что изотопы одного и того же элемента могут иметь различную длину рассеяния, как, например, водород и его более тяжелый изотоп дейтерий. Это изотопное различие позволяет использовать контрастные изменения для выделения частей молекул или целых молекул из сложных или многокомпонентных систем. Это свойство сделало рассеяние нейтронов очень мощным инструментом, широко применяемым в структурных исследованиях полимеров в виде малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН) или отражения нейтронов (ОН), а также в динамических исследованиях с помощью квазиупругого рассеяния нейтронов (КУРН), неупругого рассеяния нейтронов (НУРН) и нейтронного спинового эха (НСЭ).

Нейтроны являются неразрушающим зондом, что позволяет интерпретировать данные без поправок на эффекты радиационного повреждения. Это означает, что временные изменения можно отслеживать на одном и том же образце по координате реакции. Кроме того, нейтроны обладают спиновым и, следовательно, магнитным моментом, то есть могут взаимодействовать с любыми непарными электронами в образце (хотя эта особенность не получила широкого применения в сообществе специалистов в области полимеров). Наконец, нейтроны являются глубоко проникающими частицами, что позволяет исследовать объемные свойства материалов не только в обычных, атмосферных условиях, но и в условиях сложного окружения, например в печах, криостатах и ячейках давления или сдвиговой деформации.

Несмотря на все эти преимущества, нейтроны не используются широко в полимерной науке; это происходит исключительно потому, что источники нейтронов громоздки, относительно недоступны и дороги для постройки и эксплуатации. Не удивительно, что число этих установок в мире невелико. Однако характер информации, получаемой на этих установках, настолько уникален, что он оправдывает усилия, которые необходимо прикладывать для осуществления измерений — эта ситуация ясно прослеживается в запросах на нейтронные исследования во всем мире.

## II. Типы рассеяния

### A. Малоугловое рассеяние нейтронов

Ввиду ограничения объема и принимая во внимание цель этой публикации, малоугловое рассеяние нейтронов в этом разделе будет представлено только кратким обзором. Более подробные сведения содержатся в работе [1].

**1. Рассеяние во взаиморастворимых смесях.** Коherentное упругое рассеяние можно определить как нормализованное, дифференциальное сечение рассеяния на единицу объема,  $d\Sigma(\mathbf{Q})/d\Omega$  (см<sup>-1</sup>), где  $d\Sigma$  (нейтрон · с<sup>-1</sup>) — число нейтронов, рассеянных в секунду в малом телесном угле  $d\Omega$ , а  $\mathbf{Q} = (4\pi/\lambda)\sin(\theta/2)$  — вектор рассеяния или момент перехода;  $\theta$  — угол рассеяния. Значение выражения  $d\Sigma(\mathbf{Q})/d\Omega$  в том, что оно содержит всю информацию о размере, форме и взаимодействиях между центрами рассеяния. В опыте по рассеянию измеренная интенсивность рассеяния  $I(\mathbf{Q})$  равна  $c(d\Sigma(\mathbf{Q})/d\Omega)$ , где  $c$  — инструментальная константа, зависящая от падающего потока, разрешения детектора, эффективности детектора, пропускания нейтронов и объема образца. Общее выражение для малоуглового рассеяния от любого образца можно записать как

$$\frac{d\Sigma(\mathbf{Q})}{d\Omega} = NV^2(\Delta\rho^2)P(\mathbf{Q})S(\mathbf{Q}), \quad (12.1)$$

где  $N$  — число рассеивающих центров;  $V$  — объем рассеяния;  $\Delta\rho$  — фактор контрастности, определяемой различием длин рассеяния между центрами рассеяния (уравнение (12.3));  $P(\mathbf{Q})$  — форм-фактор; это безразмерная функция, описывающая как рассеяние модулируется эффектами интерференции между нейтронами, рассеянными различными частями одного и того же объекта, поэтому она зависит от размера и формы молекул (для наиболее распространенных форм, а также для некоторых более сложных топологий имеются аналитические выражения [1]),  $S(\mathbf{Q})$  — другая безразмерная функция; это структурный фактор, который является результатом Фурье-преобразования корреляционной функции плотности относительно единиц рассеяния; она определяется как

$$S(\mathbf{Q}) = 1 + \frac{4\pi N}{Qv} \int_0^\infty [g(r) - 1] r \sin(\mathbf{Q}r) dr, \quad (12.2)$$

где  $g(r)$  — распределение плотности как функция расстояния  $r$ ;  $v$  — объем образца.

$S(\mathbf{Q})$  описывает интерференционные эффекты между нейтронами, рассеянными различными центрами рассеяния в образце; она зависит от локального порядка в образце и от потенциала взаимодействия между рассеивающими компонентами.

Для однофазной области в однородной смеси из двух компонентов уравнение (12.1) может быть записано в виде:

$$\frac{d\Sigma(\mathbf{Q})}{d\Omega} = \left( \frac{b_1}{v_1} - \frac{b_2}{v_2} \right)^2 S(\mathbf{Q}). \quad (12.3)$$

Член в скобках в правой части (12.3) — это фактор контраста, который вычисляется из длин рассеяния  $b_i$  и объема мономера  $v_i$  каждого  $i$ -го полимера. Интенсивность рассеяния зависит от фактора контраста. Естественный контраст в системе может быть существенно усилен дейтерированием одного из полимерных компонентов, то есть используя различие между соответствующими длинами рассеяния

водорода и дейтерия ( $b_H = -3,739 \cdot 10^{-13}$  см и  $b_D = +6,671 \cdot 10^{-13}$  см). Структурный фактор для взаиморастворимой смеси находится из приближения среднего поля случайной фазы (ПСФ):

$$\frac{1}{S(\mathbf{Q})} = \frac{1}{\phi_1 v_1 N_1 P_1(\mathbf{Q})} + \frac{1}{\phi_2 v_2 N_2 P_2(\mathbf{Q})} - \frac{2\chi}{v}, \quad (12.4)$$

где  $N_i$  и  $\phi_i$  — степень полимеризации и объемная доля полимера  $i$ ;  $\chi$  — параметр взаимодействия Флори–Хаггинса;  $v = \sqrt{v_1 v_2}$  — опорный объем [2].

Вид  $P(\mathbf{Q})$  в уравнении (12.4) зависит от конформации цепи в полимерной матрице, и в большинстве случаев, например, для гауссовых цепей, сфер, дисков и стержней, эта функция может быть записана в явном виде [1]. Исходя из простых соображений, форм-фактор для монодисперсных гауссовых цепей может быть описан уравнением Дебая [3, 4]:

$$P_i(\mathbf{Q}) = \left( \frac{2}{Q^4 R_{g,i}^4} \right) \left[ Q^2 R_{g,i}^2 - 1 + \exp(-Q^2 R_{g,i}^2) \right], \quad (12.5)$$

где  $R_{g,i} = \sqrt{N_i a_i^2 / 6}$  — радиус инерции;  $a_i$  — статистическая длина  $i$ -го полимера.

Уравнения (12.4) и (12.5) строго выполняются только для полимерных систем из монодисперсных гауссовых цепей, но можно ввести коррекцию для полидисперсных систем с широким молекулярно-весовым распределением [1, 5].

Уравнение Дебая применимо в том случае, когда справедлива гипотеза Флори о том, что размеры макромолекулы полимера не изменяются в расплаве, и выполняется гауссова размерная статистика. Эти условия, как было показано, выполняются для данных МУРН по высокогибким макромолекулам, таким как ПДМС, которые хорошо описываются уравнением Дебая в диапазоне трех порядков величины  $\mathbf{Q}$  [6]. Отклонения от гауссовой статистики наблюдались для других полимеров, таких как стереорегулярный полиметилметакрилат (ПММА) [7, 8], из-за тенденции к проявлению особых стереорегулярных последовательностей [8, 9].

Хотя уравнение ПСФ очень хорошо описывает рассеяние взаиморастворимых смесей, подбор данных по уравнению (12.4) может быть трудоемким, и часто используются упрощенные выражения. В пределе малых  $\mathbf{Q}$  часто применяется уравнение Орнштейна–Зернике [10]:

$$I(\mathbf{Q}) = \frac{I(\mathbf{Q}=0)}{1 + Q^2 \xi^2(T, \phi)}, \quad [12.6]$$

где  $I(\mathbf{Q} = 0)$  (структура рассеяния при  $\mathbf{Q} = 0$ ) связана со свободной энергией смешения Гиббса на единицу объема;  $\xi(T, \phi)$  — длина корреляции флуктуаций состава при температуре  $T$  и составе  $\phi$ .

По мере приближения спинодали (то есть вблизи разделения фаз) длина корреляции и интенсивность рассеяния экстраполируются к нулевому расхождению  $\mathbf{Q}$ , так как  $\xi(T, \phi) \propto (\chi_s - \chi)^{-1}$ , где  $\chi_s$  — эффективный параметр  $\chi$  в спинопальной точке.

Полагая, что параметр  $\chi$  изменяется как  $1/T$ , получаем, что график  $\xi^{-2}$  или  $S(\mathbf{Q} = 0)^{-1}$  от  $1/T$  должны представлять прямую линию, и спинодальную температуру можно определить по точке пересечения этой линии с осью  $x$ , соответствующей точке, в которой  $\xi^{-2}$  или  $S(\mathbf{Q} = 0)^{-1}$  равны нулю.

**2. Рассеяние от смесей с фазовым разделением.** Для двухфазной неоднородной смеси, в которой отдельные фазы имеют случайные форму и размер и характеризуются резкими границами, рассеяние описывается моделью Дебая [11–14]:

$$\frac{d\Sigma(\mathbf{Q})}{d\Omega} = \frac{8\pi\xi^3\phi(1-\phi)\left(\frac{b_1}{V_1} - \frac{b_2}{V_2}\right)^2}{(1 - \mathbf{Q}^2\xi^2)^2}, \quad (12.7)$$

где средний объем  $i$ -й фазы  $V_i$  и длина корреляции  $\xi$  могут быть найдены из графика зависимости  $(d\Sigma(\mathbf{Q})/d\Omega)^{-1/2}$  от  $\mathbf{Q}^2$ . Эта модель справедлива только при  $\xi \approx \mathbf{Q}^{-1}$ ; для рассеяния нейтронов это условие удовлетворяется для длин корреляции примерно 100 нм. В более общем случае  $\mathbf{Q} \gg \xi^{-1}$  применим закон Порода, и для рассеяния имеем:

$$\frac{d\Sigma(\mathbf{Q})}{d\Omega} = \frac{2\pi}{\mathbf{Q}^4} \left( \frac{b_1}{V_1} - \frac{b_2}{V_2} \right)^2 \frac{S_p}{V_p}, \quad (12.8)$$

где  $S_p/V_p$  — среднее отношение площади поверхности к объему фаз [15].

От закона Порода наблюдались отклонения из-за диффузных границ фаз, рассеяния на порах и на тепловых флуктуациях плотности. Для систем с диффузными межфазными границами и ряда специфических морфологий доменов (сферической, цилиндрической, ламеллярной) разработаны частные случаи закона Порода [16].

## Б. Отражение нейтронов

Очень мощным методом исследования поверхностей и границ раздела фаз является отражение нейтронов (ОН), которое даст подробную информацию о профиле состава в нормальном направлении относительно поверхности образца. Нейтроны (с небольшими изменениями) подчиняются основным правилам оптики отражения, преломления и интерференции.

Отражение падающего пучка определяется как отношение интенсивности отраженного пучка к интенсивности падающего. Хотя отраженное излучение включает как параллельную, так перпендикулярную относительно поверхности образца компоненты, только перпендикулярная компонента отражения важна при зеркальном отражении, поскольку именно она содержит всю информацию о концентрации по глубине. Параллельная компонента обуславливает незеркальное отражение, и она содержит латеральную информацию о строении образца. Это рассеяние трудно интерпретировать, и поэтому незеркальное отражение полностью не изучалось. Перпендикулярное отражение  $R$  определяется через рассмотрение того, как ней-

тронный пучок может быть отражен или преломлен на поверхности образца, а затем отражен и преломлен на всех границах раздела между двумя материалами с различными показателями преломления нейтронов  $n_i = 1 - (\lambda N b_i / 2\pi)$  внутри образца. В простейшем случае коэффициент отражения для полимерной поверхности задается как

$$R = r_{i,i+1}^2 = \left[ \frac{n_i \sin \theta_i - n_{i+1} \sin \theta_{i+1}}{n_i \sin \theta_i + n_{i+1} \sin \theta_{i+1}} \right]^2. \quad (12.9)$$

Чтобы рассчитать отражение образца, который может быть описан одним или многими дискретными слоями толщиной  $d$ , коэффициент Френеля для всего образца следует вычислить через коэффициенты отражения для каждого отдельного слоя. Для определения этого коэффициента в уравнение (12.9) следует ввести фазовую составляющую.

Этот подход к вычислению  $R$  является точным, но крайне трудоемким, если имеется больше, чем несколько слоев. Более общее решение находится с помощью метода матрицы оптических слоев, предложенного Абелем [17]; это наиболее гибкий способ подбора данных. В модели Абеля характеристическая матрица определяется для каждого дискретного слоя как

$$C_m = \begin{bmatrix} \cos \beta_m & - (i/\kappa_m) \sin \beta_m \\ - i \kappa_m \sin \beta_m & \cos \beta_m \end{bmatrix}, \quad (12.10)$$

где  $\kappa_m = n_m \sin \theta_m$ ;  $\beta_m$  — фазовая составляющая, представляющая длину оптического пути в слое  $m$ , и она определяется как  $\beta_m = (2\pi/\lambda) n_m d_m \sin \theta$ , где  $\theta$  — угол падения.

Коэффициент отражения образца легко рассчитывается как произведение всех матриц отдельных слоев. Этот метод расчета коэффициента отражения очень хорошо подходит для компьютеризированной процедуры подгонки.

Таким образом, угловая зависимость (и, следовательно, зависимость от  $\mathbf{Q}$ ) коэффициента отражения  $R(\mathbf{Q})$  содержит полную информацию о толщине слоя и составе образца. За исключением нескольких очень специфических случаев, непосредственное обратное преобразование Фурье профиля  $R(\mathbf{Q})$  в желаемый профиль зависимости плотности длины рассеяния от глубины,  $\rho(z)$ , невозможно из-за потери фазовой информации, характерной для этого приема, а также из-за ограниченного диапазона  $\mathbf{Q}$ . Методы анализа данных по отражению основаны на моделировании образца либо как стопы дискретных слоев известной толщины и состава, либо как функциональной формы. В обоих случаях коэффициент отражения может быть рассчитан точно, и любые расхождения между моделью и данными могут быть сведены к минимуму подгоночными программами. При выполнении этих процедур всегда следует помнить проблему однозначности модели, но тщательное планирование эксперимента или использование дополнительных данных, полученных другими методами, обычно позволяет обойти эту трудность. Основы метода ОН изложены во многих публикациях, также как обсуждение подгоночных методик [18–20].

## В. Неупругое и квазиупругое рассеяние нейтронов

Как МУРН, так и ОН являются методами рассеяния, в которых для определения строения образца измеряется только упругое рассеяние, поскольку в них энергия нейтронов до и после рассеяния остается неизменной. Однако если требуются данные по молекулярной динамике, то необходимо измерить также неупругое рассеяние. В отличие от упругого рассеяния, в процессе неупругого взаимодействия энергия нейтрона может увеличиться или быть переданной в систему за счет обмена энергиями с движущимися частицами. Изменение энергии нейтронов  $\Delta E$  в диапазоне от 10 до 4000 см<sup>-1</sup> (в котором лежат колебательные переходы) можно наблюдать в виде дискретных пиков в спектре, расположенных на расстоянии  $\Delta E$  от пика упругого рассеяния. Это явление обусловлено тем, что расстояния между квантованными колебательными энергетическими уровнями велики по сравнению с энергией нейтрона. Для вращательного и трансляционного движения энергии нейтронов выше, чем расстояния между энергетическими уровнями. Движения этих типов вызывают незначительное изменение энергии нейтронов, что проявляется в уширении пика упругого рассеяния. Метод измерения слабых изменений энергии при рассеянии нейтронов называется квазиупругим рассеянием нейтронов (КУРН).

В опытах по неупругому рассеянию измеряется вторая производная сечения рассеяния  $\partial^2\sigma/(\partial E \partial \Omega)$ . Ее величина дает вероятность того, что нейтрон будет рассеян с изменением энергии  $dE$  в телесном угле  $d\Omega$  при фиксированном угле  $\theta$ . Поскольку взаимодействие нейтрон–ядро зависит не только от типа ядра, но также от состояния полного спина нейтрон–ядро, сечение рассеяния можно разделить на компоненты, возникающие от когерентного и некогерентного рассеяния. В экспериментах по упругому рассеянию имеет значение только когерентное рассеяние. Это рассеяние возникает в результате интерференции волн, рассеянных на различных ядрах, и оно содержит информацию о корреляции между их положениями и, следовательно, о структуре образца.

Некогерентное рассеяние, напротив, связано с отклонениями в длине рассеяния от средней величины, которые возникают из-за того, что образец состоит из смеси изотопов, и из-за того, что изотопы находятся в различных спиновых состояниях. Ядерный спин обычно не коррелирован с положением ядра в образце, поэтому некогерентное рассеяние не несет информации о структуре. С учетом вклада как когерентного, так и некогерентного рассеяний, общее уравнение для неупругого рассеяния может быть записано как

$$\frac{\partial^2\sigma}{\partial E \partial \Omega} = \frac{Nk}{4\pi k_0} [\sigma_{coh} S_{coh}(\mathbf{Q}, \omega) + \sigma_{inc} S_{inc}(\mathbf{Q}, \omega)], \quad (12.11)$$

где  $k = 2\pi/\lambda$ ,  $k_0 = 2\pi/\lambda_0$ ;  $\lambda$  и  $\lambda_0$  — длина волн рассеянного и падающего нейтронов, соответственно;  $\sigma_{coh}$  и  $\sigma_{inc}$  — сечения рассеяния когерентного и некогерентного рассеяний  $S_{coh}(\mathbf{Q}, \omega)$  и  $S_{inc}(\mathbf{Q}, \omega)$  — когерентный и некогерентный структурно-динамические факторы, зависящие от момента перехода  $\mathbf{Q}$  и энергии  $\Delta E = \hbar\omega$ .



### III. Применения в области полимерных смесей

В свете описанных выше свойств нейтронов МУРН подходит для исследования не только полимерных смесей в гомогенных, однофазных областях, но также для изучения кинетики процесса разделения фаз, морфологии образовавшихся в результате разделения двухфазных систем и размеров доменов. Изучение смеси можно проводить в любой системе при условии, что часть одного компонента или весь компонент можно дейтерировать. Многие из недавних исследований полиолефиновых смесей стали возможными только благодаря большому контрасту, достигнутому приемами мечения [21].

Ряд свойств ОН делают этот метод привлекательным для специалистов по полимерам. Большая глубина проникновения нейтронов позволяет использовать ОН для исследования «скрытых» межфазных границ, а изотопные метки служат для выделения конкретных слоев в образце. Для смесей полимеров эти свойства, в сочетании с разрешением менее нанометра, делают метод ОН бесценным инструментом для изучения формы и размера межфазных границ и межкомпонентной диффузии. В динамическом диапазоне, который в настоящее время доступен для измерений неупругого рассеяния нейтронов, квазиупругое рассеяние и нейтронное спиновое эхо показали свою полезность для исследования динамики простых полимеров [1]; при этом данные по аналогичным исследованиям смесей в литературе отсутствуют. Возможности этих методик в отношении смесей полимеров обсуждаются в параграфе С раздела III.

#### А. Малоугловое рассеяние нейтронов

Одной из наиболее подробно изучаемых систем является взаиморастворимая смесь полистирола (ПС) и поливинилметилового эфира (ПВМЭ); это объясняется, главным образом, экспериментальной доступностью нижней критической температуры растворения (НКТР). Как показывают данные малоуглового нейтронного рассеяния (МУРН), интенсивность рассеяния возрастает с температурой по мере приближения к спинодали (рис. 12.1). Подгонка данных с помощью ПСФ (12.4) позволяет определить параметр  $\chi$  как функцию состава смеси, температуры и молекулярного веса полимерных компонентов [10]. Кроме того, ПСФ дает информацию о молекулярных размерах полимерных компонентов через их радиусы инерции  $R_{g,i}$  или длины статистических сегментов  $a_i$ .

Естественный контраст между большинством немеченых полимерных компонентов очень мал из-за близости их химического состава что приводит к слабому рассеянию из этих смесей. Однако интенсивность МУРН резко возрастает при частичном или полном дейтерировании одного из составляющих полимеров. Несмотря на то что изначально дейтерирование рассматривалось как совершенно разрушающий метод исследования полимерных смесей, в настоящее время признано, что дейтерирование влияет на термодинамические свойства смесей и изменяет температурно-композиционные фазовые диаграммы. Эти эффекты впервые наблюдались для дейтерированных смесей ПС–ПВМЭ (рис. 12.2), для которых дейтерирование ПС увеличивает НКТР смеси примерно на 40°C [22].

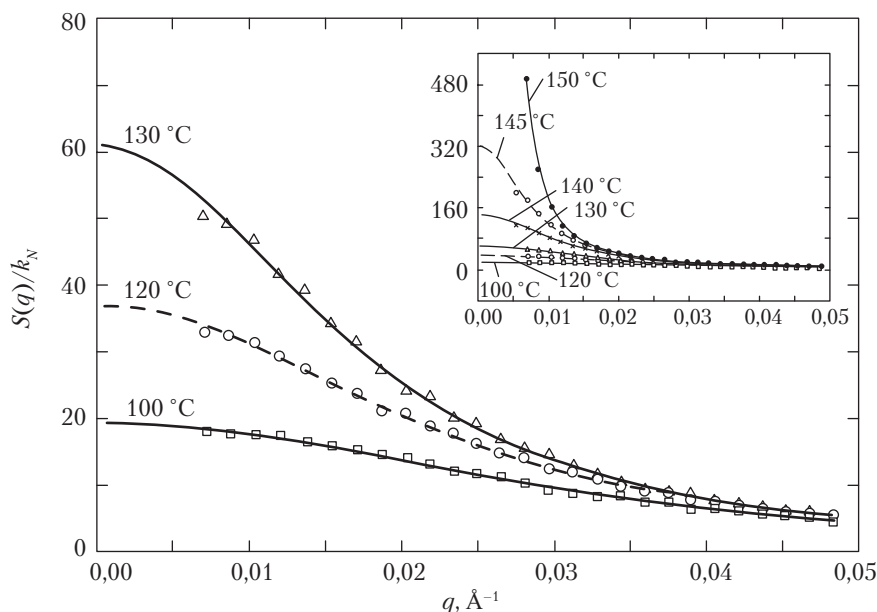


Рис. 12.1. Зависимость интенсивности рассеяния от вектора рассеяния  $\mathbf{Q}$  для смеси поливинилэтилфтора и дейтерированного полистирола (%вес. 70/30) при 100, 120 и 130 °С. Значками обозначены экспериментальные точки, а сплошные и пунктирные кривые представляют результаты оптимальной подгонки по уравнению ПСФ (12.4). Результаты, полученные при нескольких других температурах, показаны в приведенной шкале во вставке

Сдвиг НКТР указывает на взаимодействие, благоприятное для смешения дейтерированных ПС и ПВМЭ. Этот вывод был впоследствии подтвержден исследованиями взаиморастворимости ПВМЭ с избирательно дейтерированным ПС [23], которые показали, что, хотя взаимодействие между ПВМЭ и дейтерированными фенильными кольцами термодинамически благоприятно, фазовые диаграммы ПВМЭ с ПС или ПС- $d_3$  не изменяются в присутствии дейтерия в главной цепи. Исследования влияния дейтерирования показали, что изотопная смесь, состоящая из гидрогенизованного и дейтерированного полимеров одинакового химического строения обнаруживает ВКТР с небольшим положительным параметром Флори–Хаггнса [24–26]. Это взаимодействие означает, что следует быть очень внимательным при интерпретации параметров взаимодействия, полученных методом МУРН для смесей из неодинаковых полимеров.

**1. Определение параметра взаимодействия.** Параметр взаимодействия  $\chi$  можно определить из эксперимента, воспользовавшись уравнением ПСФ, введенным в разделе Section II.A.1, если известно несколько параметров, а именно молярные объемы, степени полимеризации и состав смеси. В то время как степени полимеризации и состав смеси легко получить из независимых измерений, молярные объемы

либо рассчитываются по вкладу групп, либо берутся из литературы, и очень редко они являются измеряемыми величинами. Кроме того, параметр взаимодействия существенно зависит от выбора единицы сравнения, и, поскольку ее определение является предметом дискуссий, параметры взаимодействия МУРН часто сообщаются

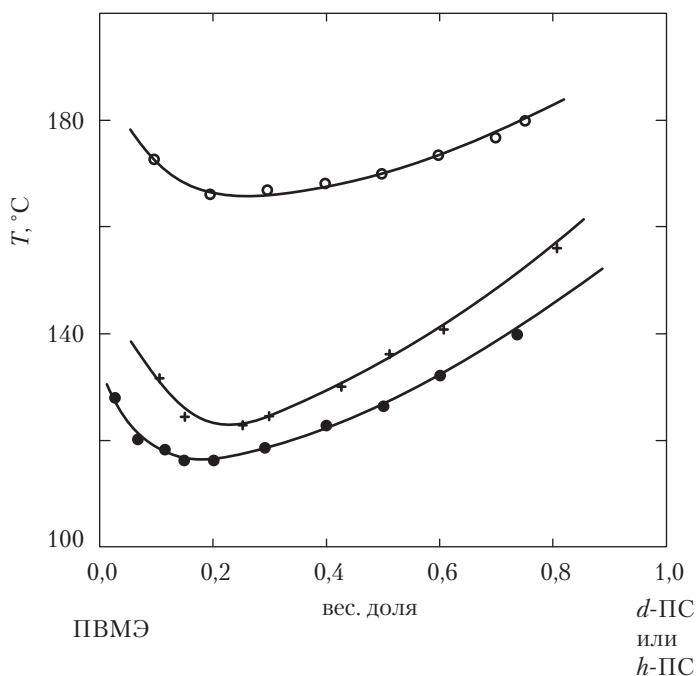


Рис. 12.2. Кривые точек помутнения для ПМЭ ( $M_w = 99\,000$ ;  $M_w/M_n = 2,13$ ); смеси немеченого полистирола, в которых молекулярный вес ( $\bullet$ ) ПС 233 000 ( $M_w/M_n = 1,06$ ) и (+) 100 000 ( $M_w/M_n = 1,05$ ); смеси ПМЭ и дейтрированного ПС ( $\circ$ ) ( $M_w = 119\,000$ ;  $M_w/M_n = 1,05$ )

в виде  $\chi/v$ , где измеренная величина не зависит от выбора единицы сравнения.

Согласно модели Флори–Хаггинса, параметр взаимодействия  $\chi$  определяется как локальный параметр короткодействующих взаимодействий сегмент–сегмент, который зависит только от температуры. Однако эксперименты показывают, что величина  $\chi$  зависит не только от температуры [27, 28], но также проявляет заметную зависимость от состава и молекулярного веса [10, 29]. Например, зависимость величин  $\chi$  от состава и молекулярного веса наблюдалась для смесей ПС–ПМЭ [10] и полиэтиленоксид–ПММА [28], а также ряда изотопных смесей [30]. В то же время другие системы, такие как изотопные полистирольные смеси [31] и смеси полистирол–поли- $\alpha$ -метилстирол [32] имеют независимые от состава величины  $\chi$ , что соответствует теории Флори–Хаггинса. Возможно, наиболее удивительным

экспериментальным результатом является то, что смеси, характеризующиеся слабыми взаимодействиями, имеют параметры взаимодействия, явно зависящие от состава, подобно параметрам в сильно взаимодействующих системах.

Хотя зависимость  $\chi$  от состава широко обсуждалась в литературе, ее молекулярный механизм остается по-прежнему неясным. Различные авторы высказывали предположение, что зависимость  $\chi$  от состава может быть обусловлена одним из следующих основных факторов: 1) изменением объема при смешении; 2) флуктуациями концентрации. Мутукумар [35] разработал модель, объясняющую зависимость от состава параметра взаимодействия флуктуациями концентрациями, которые существуют в любой полимерной смеси, но не принимаются во внимание в модели Флори–Хаггинса. Было показано, что эта модель дает только ниспадающую кривую величин  $\chi$  на краях области изменений состава и потому не может объяснить восходящую часть кривой, которая наблюдается в большинстве экспериментов [28, 33]. Другие авторы подчеркивали важность изменений объема при смешении для объяснения композиционной зависимости  $\chi$ . Значение зависимости  $\chi$  от состава для оценки справедливости модели ПСФ и обычного допущения о несжимаемости широко обсуждалось в литературе. Малая, но ненулевая, сжимаемость полимерных смесей по-видимому отвечает за композиционную зависимость величины  $\chi$  [36]. Однако уравнение ПСФ получено в рамках несжимаемой модели Флори–Хаггинса и поскольку определенные с помощью МУРН величины  $\chi$  часто зависят от состава, следует заключить, что они несовместимы с моделью, выбранной для анализа данных.

Обобщенная процедура для анализа и интерпретации данных МУРН для сжимаемых полимерных смесей была предложена в работе [36]. В этой модели интенсивность рассеяния при  $Q = 0$  связана с кривой свободной энергии Гиббса через диаграммы состава. Решеточная модель жидкости Санчеса–Лакомба показывает связь свободной энергии Гиббса с макроскопическими свойствами смеси. Модель обеспечивает согласие с экспериментальными данными по рассеянию для большого числа смесей и предсказывает универсальную восходящую кривую для слабо взаимодействующих систем. Это предсказание справедливо также для изотопных смесей ПС и дейтерированного ПС, в которых в первый раз была продемонстрирована ниспадающая кривая при анализе данных МУРН с использованием несжимаемой модели Флори–Хаггинса.

Кроме зависимости от состава, о которой говорилось выше, наблюдались и другие аномальные эффекты [37, 38]. Например, нелинейная зависимость от состава величин  $R_g$ , определенных посредством МУРН, была отнесена за счет зависимости параметра  $\chi$  от  $Q$ . Параметр взаимодействия Флори–Хаггинса определяется как короткодействующие контактные взаимодействия типа сегмент–сегмент, и поэтому он не является структурно-чувствительным. Это означает, что график Орнштейна–Цернике  $I(Q)^{-1}$  в зависимости от  $Q^2$  согласно уравнению (12.6) представляет линейную зависимость, градиент которой остается постоянным при изменении температуры, хотя пересечение с прямой  $Q = 0$  смещается в результате температурной зависимости  $\chi$ . Это было экспериментально проверено на большом числе смесей полимеров, включая смеси дейтерированного ПС с ПВМЭ и смеси дейтерированного ПС с полиметилстиролом. Результаты МУРН для смесей ПС–ПВМЭ показаны на рис. 12.3.

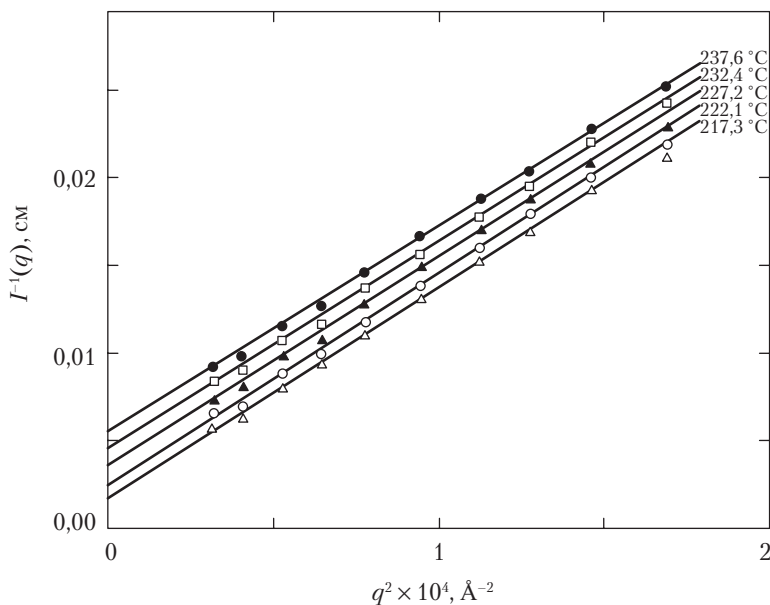


Рис. 12.3. Обратная интенсивность рассеяния нейтронов в зависимости от квадрата вектора рассеяния  $\mathbf{Q}$  для смеси ПВМЭ и дейтерированного ПС

В отличие от смесей дейтерированного ПС с ПВМЭ, смеси политетраметилбисфенол-А поликарбоната с дейтерированным ПС, как оказалось, проявляют аномальную температурную зависимость интенсивности рассеяния (рис. 12.4). При увеличении температуры от 220 до 246 °C не только значительно смещается точка пересечения, но также почти на порядок величины изменяется наклон прямых. Это изменение слишком велико, чтобы его отнести просто к изменению  $R_g$  из-за эффектов внутри- и межмолекулярных взаимодействий. Результаты были объяснены с помощью модели пространственного короткодействия для  $\chi(r)$  или, что то же, для  $\chi(\mathbf{Q})$ . Интересно отметить, что некоторые авторы недавно сообщали об аномальном поведении смесей дейтерированный ПС–ПВМЭ [39]. Температурные измерения МУРН показали, что при приближении к  $T_g$  профили рассеяния перестают подчиняться уравнению ПСФ, а параметр взаимодействия становится зависящим от  $\mathbf{Q}$ . Такое поведение было связано с большим различием  $T_g$  компонентов. Неожиданная зависимость параметра взаимодействия от  $\mathbf{Q}$ , наблюдавшаяся для некоторых смесей, недавно подробно исследовалась методом компьютерного моделирования [34]. Эти исследования показали, что применение несжимаемого уравнения ПСФ дает указанную зависимость от  $\mathbf{Q}$ .

**2. Молекулярные размеры.** Подробный анализ зависимости от  $\mathbf{Q}$  профилей рассеяния дает информацию о конформациях полимерных цепей. Для изотопной смеси подгонка данных нейтронного рассеяния по уравнению Дебая дает радиус

инерции. Аналогичным образом для бинарной смеси химически различных полимеров уравнение ПСФ определяется двумя форм-факторами,  $P_1(\mathbf{Q})$  и  $P_2(\mathbf{Q})$ , которые связаны с радиусами инерции компонентов смеси. Хотя может показаться, что эта связь позволяет с помощью (12.4) определить радиусы инерции одновременно двух полимеров, следует заметить, что  $P_1(\mathbf{Q})$  и  $P_2(\mathbf{Q})$  сильно взаимно коррелированы, и поэтому нельзя рассматривать  $R_{g,1}$  и  $R_{g,2}$  или две статистические длины сегментов  $a_1$  и  $a_2$  как независимые подгоночные параметры [10].

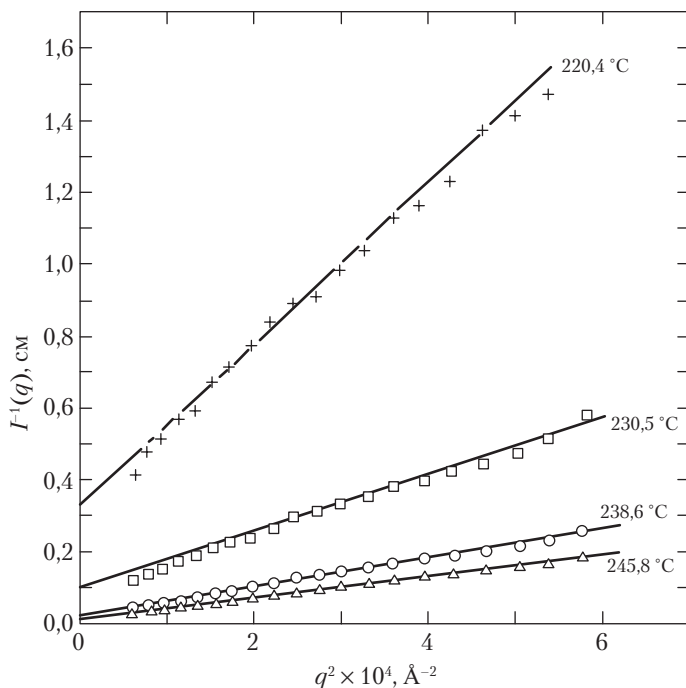


Рис. 12.4. Обратная интенсивность рассеяния нейтронов в зависимости от квадрата вектора рассеяния  $\mathbf{Q}$  для смеси политетраметилбисфенол-А поликарбоната и дейтерированного ПС, проявляющей аномальное поведение

Общепринятая процедура определения величин  $R_{g,i}$  и  $a_i$  рассматривает длины статистических сегментов двух полимерных компонентов как эквивалентные. Средневзвешенный радиус инерции или средняя длина статистического сегмента  $a$  используются в качестве подгоночных параметров [10]. В работе [40] эта процедура применялась для анализа данных МУРН по ПС–ПВМЭ [10], а также для описания кривых рассеяния смесей полистирола и поли-*n*-метилстирола [41]. В пределе малых  $\mathbf{Q}$  такая информация может быть получена из графиков Орнштейна–Цернике (12.6), где наклон зависимости  $I(\mathbf{Q})^{-1}$  от  $\mathbf{Q}^2$  дает величину средней длины корреляции  $\xi$ , которая связана со статистическими длинами сегментов двух полимеров [10].

Хотя некоторые авторы сообщали средние величины  $R_g$  и  $a$ , в других работах данные по рассеянию нейтронов анализировались на основе фиксированных параметров  $R_{g,i}$  и  $a_i$ . В этих работах предполагалось, что радиус инерции каждого компонента в смеси равен своему неискаженному размеру. Затем подходящие  $R_{g,i}$  используются как фиксированные параметры в уравнении ПСФ [28], что позволяет определить параметр взаимодействия. Эта процедура использовалась для нахождения величин  $\chi$  в модели полиолефиновых смесей. Здесь длины статистических сегментов  $a_1$  и  $a_2$  полимерных компонентов получаются из независимых измерений нейтронного рассеяния в изотопных смесях, имеющих такой же молекулярный вес и архитектуру, как два компонента смеси. Эти измерения дают  $a_1$  и  $a_2$  в дополнение к параметру взаимодействия между гидрогенизованным и дейтерированным полимерами [42]. Вышеописанная процедура молчаливо предполагает, что композиционная зависимость  $R_{g,i}$  и  $a_i$  при смешении отсутствует, хотя во многих исследованиях было показано, что это условие не всегда выполняется [37, 40].

Интересная закономерность наблюдалась, когда средние значения  $R_g$ , полученные подгоночной процедурой, рассматривались в зависимости от состава и температуры смеси. Сильная зависимость от состава среднего значения  $R_g$  сообщалась для смесей дейтерированного ПММА и сополимера стирола с акрилонитрилом [37]. Эта зависимость для смесей отоженных при 140 °С показана на рис. 12.5. Зависимость от состава была описана в терминах либо зависящих от  $Q$  параметров  $\chi$ , либо эффективных изменений в конформации цепей ПММА, возникающих из-за влияния межмолекулярных взаимодействий на содержание поворотных изомеров в цепях. В других смесях зависимости от состава не наблюдалось. Например, длина статистического сегмента смесей  $d$ -ПС–ПВМЭ не изменяется с изменением объемной доли ПВМЭ [40]. Однако стоит отметить, что те же авторы, которые сделали этот вывод, наблюдали композиционную зависимость для  $a$  в смесях дейтерированного ПС и изотактического ПВМЭ ( $i$ -ПВМЭ). Структурные изменения в  $i$ -ПВМЭ были отнесены за счет корреляции между интерактивными единицами  $i$ -ПВМЭ в смеси.

**3. Влияние давления на взаиморастворимость.** Влияние, которое давление оказывает на взаиморастворимость смесей, стимулировало ряд экспериментов, проведенных под давлением *in-situ*, а также теоретических работ, в которых рассматривалась проблема интерпретации данных МУРН по сжимаемым системам. Как уже говорилось в предыдущих разделах, смесь полимеров демонстрирует рост интенсивности рассеяния с увеличением температуры при приближении фазовой границы НКТР. Увеличение давления вызывает противоположный эффект и производит сдвиг спинодали вверх. Например, для смесей  $d$ -ПС и ПВМЭ — наиболее изученная система на данный момент — этот сдвиг составляет 25–30 °С/кбар [43].

Большинство экспериментов МУРН по зависимости от давления, проведенных к настоящему времени, были сфокусированы, главным образом, на зависимости параметра взаимодействия, который определялся по экстраполяции интенсивности при  $Q = 0$  на основе формализма ПСФ [44]. Определенные экспериментально величины  $\chi$  делятся на зависимый от давления энтальпийный вклад, и энтропийный компонент, который уменьшается с ростом температуры. Иными словами, выражение

ПСФ справедливо только для несжимаемых систем, то есть наилучшим способом расшифровки данных нейтронного рассеяния является применение модифицированного выражения ПСФ в сочетании с уравнением состояния решеточной модели (РМ) жидкости Санчеса-Лакомба [45]. В этом подходе бинарная смесь рассматривается как смесь из трех несжимаемых компонентов, где роль третьего компонента играет свободный объем. С помощью решения уравнений РМ и ПСФ возможно из данных МУРН определить доли свободного объема и межмономерные взаимодействия. Эта процедура была успешно применена для объяснения зависимости от давления интенсивности рассеяния в системе *d*-ПС–ПВМЭ [46]. Метод требует знания плотностей энергии когезии смесей. Для этого использовались табулированные литературные данные, и именно они, как уже говорилось выше, являются слабым местом этого подхода, поскольку расчеты очень чувствительны к этим величинам [46].

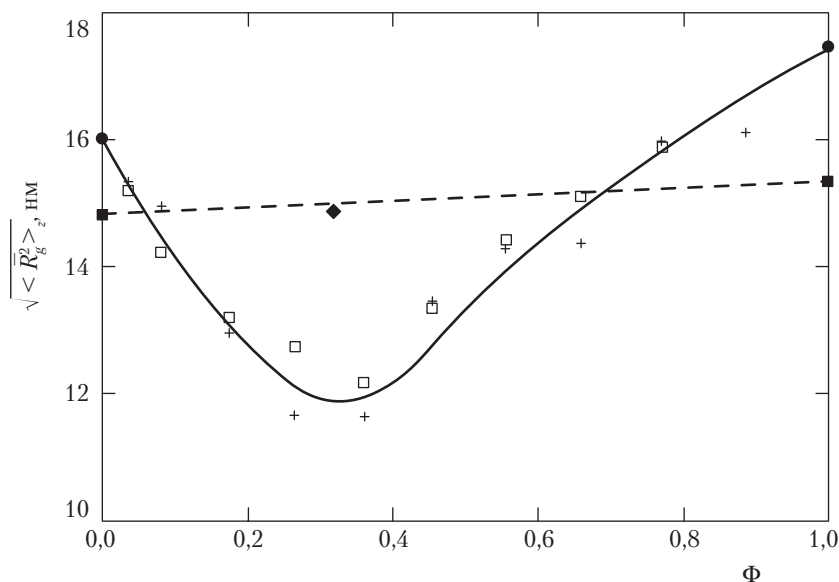


Рис. 12.5. Радиус инерции в зависимости от объемной доли  $\phi$  дейтерированного ПММА (д-ПММА) по измерениям МУРН смесей д-ПММА–сополимер стирола с акрилонитрилом. Экспериментальные точки обозначены следующим образом: (□) D17; (+) D11. (●) для разбавленных систем; (■) объемные данные; (◆) оптически тонкие образцы [37]

Также стоит отметить определенный интерес к экспериментальному определению влияния давления на конформации полимерных цепей. При увеличении давления было обнаружено уменьшение наклона графиков Цимма ( $I(Q)^{-1}$  от  $Q^2$ ), что было объяснено уменьшением размеров цепей под давлением [43]. Также с увеличением давления наблюдалось уменьшение среднего значения  $R_g$  для изотопных смесей ПС [47]. Этот результат интерпретировался исходя из допущения, что внешнее давление уменьшает различие энергий между *gauche*- и *trans*-конформациями. Такое уменьше-



ние различия энергий ведет к конформационным изменениям, повышающим свернутость цепей. Температура дает такой же эффект, но для смеси *d*-ПС–ПС увеличение температуры на 100 К эквивалентно увеличению давления примерно на 1 кбар.

**4. Изотопный эффект.** Дейтерирование одного из компонентов смеси является существенным элементом опытов по рассеянию нейтронов в полимерных смесях, особенно когда необходимо проводить исследование полимеров с одинаковым химическим строением. Это требование неизбежно приводит к вопросу: в какой степени термодинамические свойства смесей изменяются при введении изотопных меток в один из компонентов смеси. К настоящему времени во многих экспериментах было показано, что мечение может вызывать большие сдвиги температур фазовых переходов в смеси [42]. Вследствие этого параметры взаимодействия, найденные методом МУРН с применением изотопных меток, отличаются от величин  $\chi$ , которые были бы определены для пары немеченых компонентов.

Чтобы вполне понять влияние дейтерирования на фазовые диаграммы и убедиться в правильной интерпретации данных МУРН, проводилось большое количество исследований на изотопных смесях. Одними из первых работ в этом направлении были работы, выполненные на смесях полибутадиена (ПБ) [24] и полидиметилсилоксана (ПДМС) [48]. В этих изотопных смесях неидеальное смешение давало небольшой положительный параметр взаимодействия  $\chi$  в области  $10^{-4}$ – $10^{-3}$ . Результаты этих исследований, а также более поздние измерения, проведенные на других изотопных смесях, подтвердили теоретические предсказания [49, 50], и эти системы были идентифицированы как системы, обладающие верхней критической температурой растворения. Слегка неблагоприятные параметры взаимодействия возникают из-за различия в поляризуемостях между связями С–Н и С–D.

Как говорилось выше, для смесей, состоящих из полимеров с различным химическим строением, параметры  $\chi$  изотопных смесей определялись в зависимости от температуры, состава и молекулярного веса. Для некоторых систем, например, для синдиотактического ПММА, параметр взаимодействия оказался зависящим от состава [8], но такой зависимости не было обнаружено для изотопных смесей ПС [27, 51]. Зависимость  $\chi$  от молекулярного веса компонентов смеси встречается более часто и многократно описана [6, 50, 51]. Разделение фаз происходит только в системах, для которых справедливо условие:

$$\frac{N_H N_D}{(\sqrt{N_H} + \sqrt{N_D})^2} > \frac{2}{\chi}, \quad (12.12)$$

где  $N_i$  — степень полимеризации гидрогенизованного и дейтерированного компонентов.

Для смеси двух полимеров одинакового размера  $N$  это неравенство сводится к соотношению  $N > 2/\chi$  и, если параметр  $\chi$  очень мал, то разделение фаз будет иметь место только для высокомолекулярных полимеров. Фазовое разделение наблюдалось в изотопных смесях ПДМС с молекулярными весами 300 000 г/моль при комнатной температуре, но оно происходит при гораздо более низких температурах в низкомолекулярных образцах ПДМС ( $M_w < 100,000$  г/моль) [6].

**5. Разделение фаз и двухфазные смеси.** Уравнения, описывающие рассеяние в двухфазной области полимерной смеси, были приведены в разделе II.A.2. Там же упоминалось, что интенсивность рассеяния во взаиморастворимой смеси увеличивается при приближении к НКТР при нагревании. Выше границы раздела фаз рассеяние существенно отличается от рассеяния, измеренного в области единственной фазы, и это различие предоставляет возможность определения фазовой границы. Доменная структура фазово-разделенных смесей легко определяется в МУРН, поскольку этот метод способен различать два возможных механизма разделения фаз — а именно нуклеацию и рост, и спиновальный распад. Различие в морфологии между двумя этими механизмами определяет различие в характере рассеяния.

При спиновальном распаде рост и развитие флуктуаций состава на самой ранней стадии, обусловленные быстрым скачком температуры в двухфазную область фазовой диаграммы, приводят к весьма выраженному развитию структуры двух непрерывных фаз, которая дает дифракционный максимум на картине рассеяния при  $Q_m$ . Этот максимум отвечает характеристическому размеру или длине волны флуктуаций состава,  $\Lambda_m = 2\pi/Q_m$ . В полимерах процессы фазового разделения протекают медленно, их временная шкала позволяет осуществлять эксперименты по рассеянию с разрешением во времени. Кинетику фазового разделения можно наблюдать посредством измерения временной зависимости интенсивности рассеяния в зависимости от  $Q$ . Положение максимума спиновального пика изначально не зависит от времени. Это показывает, что, хотя различие между составами фаз возрастает, характеристический размер домена остается постоянным [52–54].

Процессы нуклеации и развития фазового разделения, которые происходят при нагревании или охлаждении полимера в метастабильной области фазовой диаграммы не создают однородную структуру, поэтому профиль МУРН не имеет максимума как в случае спиновального распада. Разделение фаз характеризуется значительным увеличением рассеяния, аналогичным увеличению интенсивности света, которое определяет точку помутнения. Таким же образом увеличение интенсивности рассеяния вызывает «нейтронную точку помутнения». Ее величина может отличаться от таковой, полученной из светорассеяния из-за различия в размерах доменов, регистрируемых в этих двух методах.

Развитие во времени интенсивности рассеяния при спиновальном распаде при постоянной температуре описывается теорией расслоения Канна–Хильярда–Кука [55–57]. Для промежуточного и заключительного этапов процесса спиновального распада эта теория не работает — флуктуации концентрации укрупняются в доменные структуры. По мере того как домены увеличиваются в размере (то есть с течением времени), максимум  $Q_m$  сдвигается в сторону меньших величин  $Q$  [58], а после долгого времени морфология становится неотличимой от морфологии, характерной для нуклеации и роста.

Изучалось также рассеяние в смесях с различной геометрией фаз, и были получены форм-факторы для рассеяния из набора фазовых частиц различной формы. Например, возникновение регулярных осцилляций в рассеянии является прямым указанием на наличие сферических доменов, которые имеют узкое распределение

по размерам. Этот тип рассеяния характерен для мицелл сополимеров в гомополимерной матрице. Хотя МУРН можно применять для измерения полного размера таких мицелл, большая часть исследований была сконцентрирована на исследовании внутреннего строения мицелл, то есть в целях определения размеров сердечника и оболочки.

В целом применение МУРН для изучения морфологии двухфазных смесей не рекомендуется, поскольку для решения этой задачи имеются более предпочтительные методы, такие как электронная микроскопия, светорассеяние и МУРР. Однако в ряде случаев применение нейтронов дает определенные преимущества, например, когда образец относительно толстый или плотный, или когда дейтерирование является единственным способом обеспечить контраст — скажем, в случае смесей полиолефинов. Модели для описания двухфазной статистической структуры с резкими границами — это, главным образом, модели Порода и Дебая–Бики, упоминаемые в разделе П.А.2. Как ясно из уравнения (12.7), линейный график зависимости  $(d\Sigma(\mathbf{Q})/d\Omega)^{-1/2}$  от  $Q^2$  в области, в которой средняя длина корреляции  $\xi$  порядка  $Q^{-1}$ , позволяет определить  $\xi$ . В пределе высоких  $Q$ , где справедлив закон Порода, отношение площади поверхности к объему  $S_p/V_p$  диспергированной фазы может быть найдено из графика зависимости  $(d\Sigma(\mathbf{Q})/d\Omega)^{-1}$  от  $Q^4$ . Эта процедура была применена ко взаимонерастворимым смесям *d*-ПС и ПММА, когда их смешивали с пердейтерированным блок-сополимером стирола и метилметакрилата [59]. Соплимер действует как стимулятор совместимости, и фазовые размеры (то есть,  $S_p/V_p$ ) растут как функция концентрации сополимера вплоть до достижения критической концентрации, отвечающей ситуации, при которой сополимер полностью насыщает поверхность раздела *d*-ПС–ПММА (рис. 12.6.). Увеличение  $S_p/V_p$  эквивалентно уменьшению среднего размера доменов, что и следовало ожидать для смеси содержит компатибилизатор.

Этиленпропилендиеновый каучук (ЭПДМ) не взаиморастворим с дейтерированным сополимером стирола и винилпиридина (ПСВП), и графики Порода для рассеяния в смесях различного состава показывают, что диаметры доменов *d*-ПСВП варьируются между 6 и 20 нм [60]. Если ЭПДМ модифицирован 0,65 %моль нейтрализованных цинком сульфонатных групп, то рассеяние резко изменяется и результат не описывается законом Порода. Физический характер полимерной смеси также изменяется от хрупкого, почти порошкообразного материала, к пластичному, прозрачному, аморфному стеклу. Рассеяние подчиняется уравнению Дебая–Бики с радиусом корреляции от 5 до 10 нм.

Альтернативный подход к интерпретации данных по рассеянию основан на концепции фрактальных систем [1], для которых показатель  $D$  вводится как  $I(\mathbf{Q}) \sim Q^{-D}$ . Для трехмерных систем с гладкими границами показатель равен 4, что совпадает с законом Порода. Эта интерпретация использовалась для описания отверждения эпоксидных структур, таких как диглицилэфирбисфенол А (*DGEBA*), обработанный триамином [61]. Эксперименты по рассеянию были выполнены на серии образцов на различных стадиях отверждения и интерпретировались в терминах фрактального подхода.

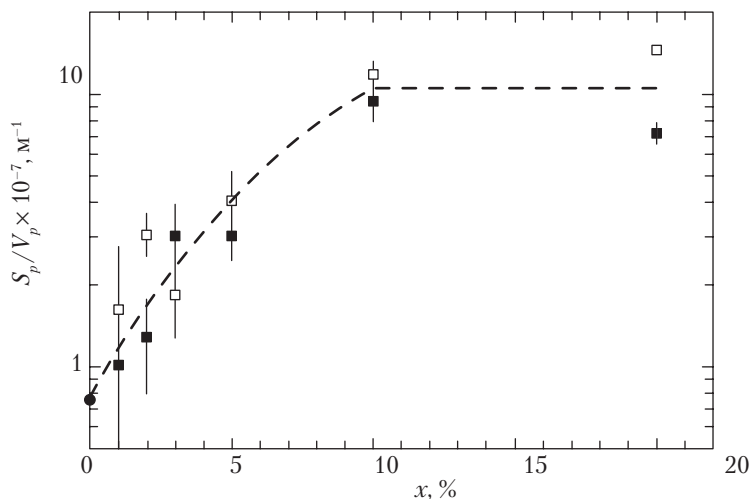


Рис. 12.6. Кривая отношения поверхности к объему  $S_p/V_p$  диспергированной фазы в сплошной матрице, полученные подгонкой графиков Порода в режиме больших  $Q$  для смесей 50/50 по весу  $d$ -ПС ( $M_w = 1,37 \cdot 10^5$ ,  $M_w/M_n = 1,31$ ) и  $h$ -ПММА ( $M_w = 1,2 \cdot 10^5$ ,  $M_w/M_n = 1,71$ ), совместимость которых стимулирована дейтерированным блок-сополимером ПС-ПММА (■;  $M_w = 2,84 \cdot 10^4$ ,  $M_w/M_n = 1,08$ ) или обычным блок-сополимером ПС-ПММА (□;  $M_w = 3,15 \cdot 10^4$ ,  $M_w/M_n = 1,06$ ) [59]

## Б. Отражение нейтронов

После того как в конце 1980-х гг. были проведены первые опыты по отражению нейтронов (ОР) от тонких гомополимерных пленок, метод получил значительное развитие и его применение в полимерной науке становится все шире [18–20]. Возможность измерения профилей концентрации по глубине на расстояниях субмолекулярного масштаба позволяет с помощью этого метода получить ответы на вопросы, которые не могут быть решены другими методами, и это способствует его быстрому распространению в сообществе, связанном с полимерной наукой. Последняя часть этого подраздела будет посвящена необходимому обзору возможностей метода отражения нейтронов. Обзор не претендует на полноту, и это связано с характером метода, число приложений которого непрерывно растет.

**1. Границы раздела гомополимеров.** Для взаимонерастворимых или частично взаиморастворимых полимерных смесей характерна малая толщина межфазных границ, которую трудно измерить с помощью традиционных методов; это ведет к большому разбросу данных о свойствах межфазных границ, сообщаемых в литературе. Метод ОН, имеющий разрешение порядка 0,1 нм, идеально подходит для исследования даже скрытых границ между фазами. Такое разрешение дает возможность тщательной проверки теоретических предсказаний о поведении межфазных границ взаимонерастворимых гомополимеров.

Форма и размер межфазных границ взаимонерастворимых гомополимеров интенсивно изучалась, в частности в смесях ПС–ПММА [62–64]. Теоретически толщина межфазной границы  $w$  между взаимонерастворимыми гомополимерами зависит от параметра взаимодействия Флори–Хаггинса  $\chi$  [65] (см. уравнение (3)). Размеры границ взаимонерастворимых гомополимеров отвечают, как показали измерения ОН [63, 64, 66–68], теоретическим предсказаниям, согласно которым профиль объемной доли одного компонента в пограничной области  $\Phi_A(z)$  принимает форму функции гиперболического тангенса [55]. Однако измеренные толщины межфазных границ обычно оказываются шире, чем предсказывается теорией. Это расхождение было отнесено за счет вклада в измеряемые ОН толщины границ флуктуаций поперечного положения границы. Межфазное уширение можно связать с термически индуцированными волнами (капиллярными волнами), спектр которых обрезается дисперсионными взаимодействиями через полимерный слой [64]. Поэтому измеренная толщина межфазной границы  $w$  задается суммой квадратуры собственной (то есть не уширенной капиллярными волнами) толщины границы и толщины, связанной с капиллярными волнами (рис. 12.7). Последняя зависит от толщины полимерных слоев, константа Гамакера и межфазного натяжения  $\gamma_0$  между полимерами. Определение толщины межфазной границы с помощью ОН поэтому является путем к определению как  $\chi$ , так и  $\gamma_0$ .

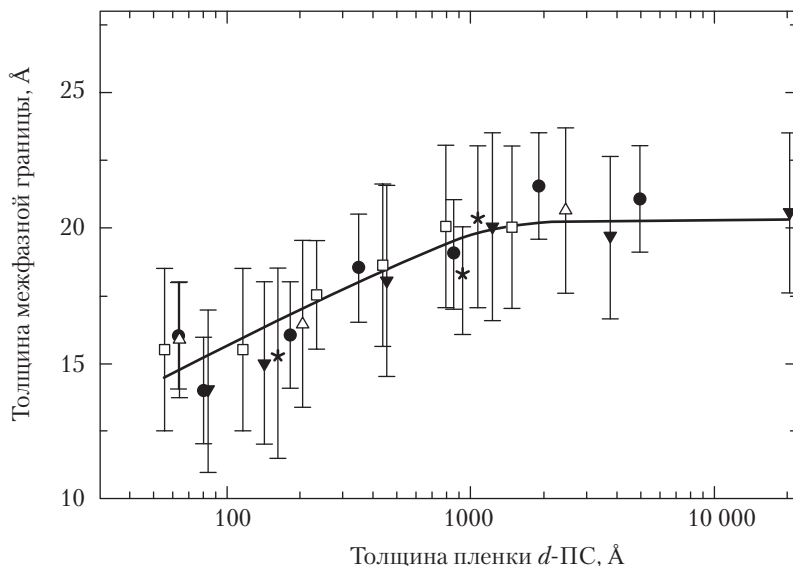


Рис. 12.7. Толщина межфазной границы, определенная методом отражения нейтронов в зависимости от толщины пленки  $d$ -ПС для граничного слоя между  $d$ -ПС и ПММА. Различными символами показаны пары полимеров различного молекулярного веса. Сплошная линия отвечает данным, полученным в допущении индуцированного термически капиллярно-волнового уширения собственной толщины, и представляет логарифмическую зависимость от толщины пленки [64]

Большинство известных к настоящему времени работ по ОН на межфазных границах полимеров было выполнено на аморфных полимерах при комнатной температуре. Измерения отражения кристаллических полимеров при комнатной температуре невозможны или, в лучшем случае, крайне затруднительны из-за неровностей межфазных границ, что ведет к паразитным потерям зеркального отражения нейтронов. Чтобы обойти эту проблему, измерения ОН проводились при повышенных температурах в специальной кювете для плавления. Недавно было начато обширное исследование смесей частично кристаллических полимеров ПЭ и ПП [69–71], в котором для указанных систем были получены межфазное натяжение и параметры взаимодействия Флори–Хаггинса при повышенных температурах (то есть при  $T > 150^\circ\text{C}$ ).

Взаимная диффузия взаиморастворимых или частично взаиморастворимых полимеров через первоначально резкую межфазную границу представляет значительный интерес для теории и практики. Наблюдение за динамикой процессов взаимной диффузии является идеальным приложением для ОН, поскольку с помощью этого метода можно выявлять ранние стадии, на которых только сегменты цепей перемещаются через изначально резкую границу. Особый интерес представляет временная зависимость взаимной диффузии ниже времени рептации  $\tau_r$ , в которой были выделены три временных режима [72]. На практике, при  $\tau_r$  процесс взаимной диффузии идет по закону Фика, так что  $w \propto t^{1/2}$ . Между  $\tau_r$  и временем Пауза  $\tau_R$  движения цепи кореллированы и наблюдается зависимость  $w \propto t^{1/4}$ . В режиме  $\tau_e < t < \tau_R$ , где время  $t_e$  образования зацеплений, движение ограничено зацеплениями, и зависимость приобретает вид  $t^{1/8}$ . Ниже  $\tau_e$  сегменты цепи не вовлечены в зацепления, и наблюдается зависимость  $t^{1/4}$ . Размер межфазной границы при небольших временах отжига не является простой функцией ошибок, как предсказывается для фикианских диффузионных процессов, а имеет, согласно данным ОН, гораздо более сложный вид [73, 74]. Если полимеры имеют сильно различающиеся молекулярные веса, то процессы взаимной диффузии управляются, преимущественно, различием в подвижности полимеров [75–77]. На начальном этапе отжига более мобильный полимер набухает за счет менее подвижного, что вызывает заметный сдвиг положения межфазной границы без значительного увеличения ее толщины, что соответствует теоретическим предсказаниям [78].

**2. Сегрегация.** В многокомпонентных смесях состав поверхности может существенно отличаться от состава объема, и в нем даже могут доминировать небольшие количества продуктов преимущественной адсорбции. Различие поверхностных энергий компонентов смеси является универсальной движущей силой процесса сегрегации. Этот процесс контролируется балансом между усилением поверхностной энергии из-за сегрегации и потерей энергии химического потенциала вследствие расслоения смеси с образованием градиента состава на поверхности. Исследования показали, что различие в поверхностных энергиях влияет на соотношение поверхность–объем. Приповерхностный профиль, тем не менее, определяется параметром взаимодействия полимер–полимер [26, 79, 80]. Хотя концентрационный профиль поверхностной сегрегации по глубине может быть описан в выражениях свободной энергии смешения Флори–Хаггинса, имеются небольшие,

но значимые расхождения между теоретическими предсказаниями и результатами измерений [79]. Измерения отражения очень чувствительны к приповерхностному концентрационному профилю, и данные по отражению лучше описываются «растянутой» экспоненциальной функциональной формой [79]. Обогащение поверхности распространяется на десятки нанометров в глубину полимерного слоя, что сравнимо с размерами вытянутой полимерной цепи. Приповерхностный концентрационный профиль, описываемый «растянутой» экспоненциальной функциональной формой, имеет более универсальное применение, чем только изотопные смеси, и он также пригоден для описания смесей из химически различных полимеров, таких как поливинилхлорид (ПВХ) и дейтерированный полиметилметакрилат (д-ПММА), в которых последний обогащает поверхность [81].

Подобные сегрегационные эффекты изучались с помощью ОН на смесях функционализированных по концевым группам полимеров с нефункционализированными полимерами, в которых функциональность концевых групп играет доминирующую роль в сегрегационном процессе. Функционализированный полистирол с карбоксильными концевыми группами проявляет обогащение этими полимерами на поверхности кремниевой подложки [82], тогда как ПС со фторированными концевыми группами образует поверхностно-сегрегированные пленки [83, 84]. Внимательный анализ данных ОН показывает, что эти физически связанные концевые полимерные «гребни» хорошо описываются теорией самосогласованного поля с использованием в качестве единственного подгоночного параметра энергии прилипания функциональных групп. Параметры полимерных «гребней», определенные по экспериментальным данным, — это доля поверхность–объем помеченного полимера, высота гребней, поверхностный избыток и толщина слоя. Если молекулярные веса полимерной пары асимметричны, то есть очень сильно различаются, то эффект поверхностной сегрегации может быть огромным. Поверхностная энергия  $E_s$  зависит от молекулярного веса как  $E_s \propto M_w^{-2/3}$  [85]. В асимметричных полимерных парах компоненты с меньшим молекулярным весом имеют более низкую поверхностную энергию, и они сегрегируются, главным образом, на открытой поверхности. Этот эффект наблюдался для химически различных полимерных пар [85] и изотопных смесей ПС [86, 87]. В последнем исследовании нормализованная объемная доля  $d$ -ПС на поверхности, получаемая из профилей ОН, проявляет как поверхностный избыток, так и истощение в зависимости от молекулярного веса  $h$ -ПС (рис. 12.8).

**3. Сополимеры на границах раздела.** Блок- или привитые сополимеры в смесях со взаимонерастворимыми гомополимерами представляют большой технологический интерес благодаря способности сополимера компатибилизировать систему. Сополимер обеспечивает компатибилизацию посредством выхода на границу раздела гомополимеров и образованием зацеплений с полимерными цепями обеих фаз. Детальная картина того, как происходит это усиление совместимости (компатибилизация) на межфазных границах раскрыто во множестве исследований, проведенных методом ОН [88–91]. Применив схему обширного избирательного мечения дейтерированием, Рассел с сотр. [90] сумели определить распределение блок-сополимера ПС–ММА на границе раздела между гомополимерами ПС и ПММА

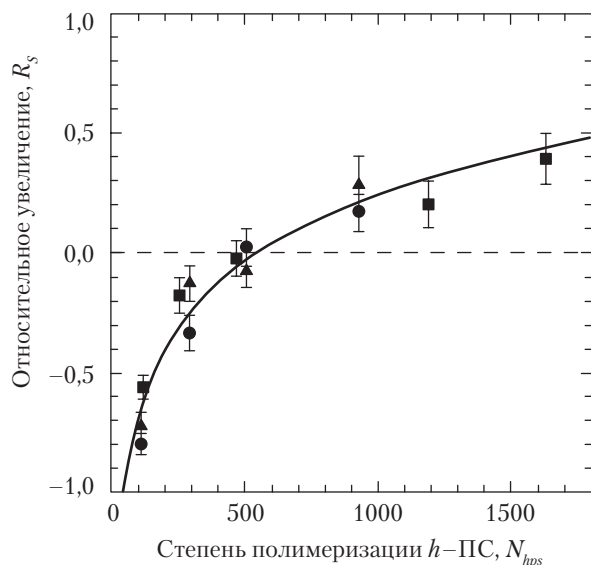


Рис. 12.8. Экспериментально определенное относительное увеличение  $R_s = \phi_\sigma - \phi_\infty / \phi_\infty$  д-ПС на границе воздух/поверхность полимера в зависимости от степени полимеризации  $h$ -ПС [87]

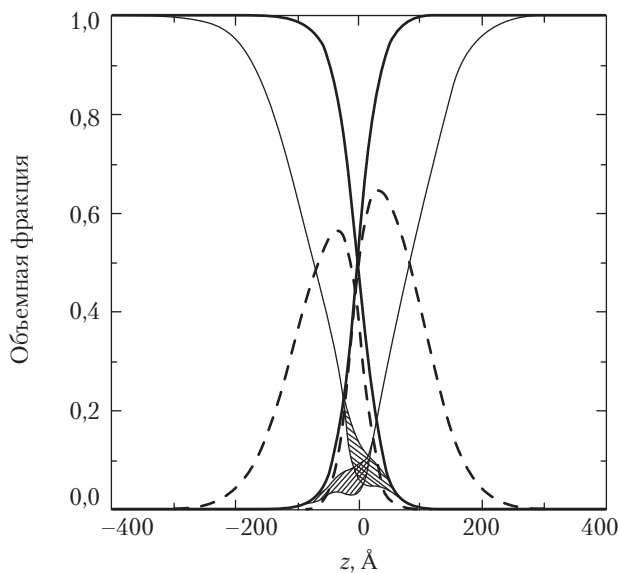


Рис. 12.9. Профиль объемной доли гомополимеров ПС и ПММА (тонкая линия), сегментов ПС и ПММА сополимеров (пунктирная линия) и сумма сегментов ПС и ПММА по всем гомополимерам вместе с блоками сополимеров (толстая линия). Заштрихованная область показывает неопределенность объемных фракций в гомополимере [90]



в дополнение к распределению индивидуальных блоков сополимера (рис. 12.9). Точки соединения блоков сополимера были обнаружены в тонком граничном слое между гомополимерами; блоки диффундировали в соответствующие фазы полимеров, создавая «гребни», которые описывались гауссовой статистикой [90]. Ширина межфазной границы в присутствии сополимера больше, чем в отсутствие сополимеров; это согласуется с наблюдением значительного перекрыwania гомополимеров на границе. Уширение межфазной границы лишь немного увеличивается при увеличении плотности цепей сополимера на границе вплоть до ее полного насыщения блок-сополимером. В точке насыщения данные ОН свидетельствуют о явном прекращении увеличения толщины межфазной границы [91], что соответствует половине ламеллярной толщины ламелей блок-сополимеров. Это явное уширение связано с образованием дополнительных микроструктур сополимеров на каждой стороне границы [92–94].

## В. Динамика полимеров в смесях

Применения рассеяния нейтронов для исследований полимерной динамики очень невелико, во-первых, из-за значительного перекрыwania данных методов НУРН и КУРН с данными других экспериментальных методов, и, во-вторых, из-за недоступности нейтронных спектрометров. Однако применение рассеяния нейтронов имеет ряд преимуществ перед другими экспериментальными методами. В неупругом рассеянии прямое взаимодействие с рассеивающими ядрами означает отсутствие правил отбора, управляющих движениями. Кроме того, нейтронная техника уникальна в том отношении, что она предоставляет прямую информацию о пространственных корреляциях и изменениях энергии внутри образца; эту информацию невозможно получить одновременно другими методами и ее можно использовать для дифференциации меж- и внутримолекулярных эффектов. Недавно внимание специалистов по нейтронному рассеянию привлекла теория перехода в стеклообразное состояние, основанная на взаимодействии мод, поскольку предсказанную сингулярность флуктуаций плотности можно непосредственно измерить с помощью некогерентного квазиупругого рассеяния нейтронов. Расхождения колебательных амплитуд факторов Дебая-Уоллера совпадает с предсказанием теории мод-модового связывания, хотя в отношении общей применимости этой модели к стеклообразным полимерам ряд вопросов остается открытыми.

К настоящему времени известно лишь небольшое число работ по динамике полимерных смесей. Одно из исследований было посвящено влиянию смешения на локальные движения ниже  $T_g$  в смесях избирательно дейтерированного ПММА ( $d_5$ -ПММА) с ХСПЭ и  $d$ -ПС с ПВМЭ [95–97]. Измерения на этих системах проводились для исследования влияния смешения на вращательное движение сложнэфирных метильных групп в ПММА и подвижности  $O-CH_3$  в ПВМЭ. Использование избирательно дейтерированного ПММА,  $d_5$ -ПММА, ведет к тому, что упругая составляющая, возникающая преимущественно из большого некогерентного рассеяния статических протонов в ПММА (протоны  $\alpha-CH_3$  и скелетной цепи)

снижается из-за более низкого сечения рассеяния дейтерия по сравнению с атомами водорода.

Данные КУРН по смесям  $d_5$ -ПММА–ХСПЭ и чистым полимерам показаны на рис. 12.10. В смеси  $d_5$ -ПММА–ХСПЭ рассеяние в ХСПЭ ниже температуры стеклования смеси чисто упругое ввиду отсутствия боковых групп.  $d_5$ -ПММА дает вклад как в упругую, так и неупругую компоненты рассеяния. Отношение между упругой и суммарной (упругая плюс неупругая) компонентами, которое называется «упругий некогерентный структурный фактор» (*EISF*), проявляет зависимость от  $Q$ , которую можно описать как переходы через пороговый потенциальный барьер при вращательном движении групп  $\text{CH}_3$  [95–98]. Ширина квазиупругой компоненты связана с частотой вращательных переходов, и проводя опыты при различных температурах, можно определить энергию активации вращения  $\text{CH}_3$ . Хотя квазиупругое уширение первоначально моделировалось простой функцией Лоренца, свернутой с приборным разрешением [95, 98], впоследствии было показано, что результаты лучше выражаются в терминах распределения частот переходов или времен корреляции вращательного движения. Существование такого распределения обязано аморфной неупорядоченной структуре полимерных материалов, в которой группы  $\text{CH}_3$  в различном окружении имеют различные потенциальные барьеры, и потому переориентируются с различной скоростью.

Можно ожидать, что смешение вызовет изменение окружения групп  $\text{CH}_3$  и, следовательно, повлияет на их движение. Результаты по смесям  $d_5$ -ПММА–ХСПЭ показывают, что как энергия активации, так и распределение времен корреляции эфирных  $\text{CH}_3$  изменяются при смешении ПММА с ХСПЭ. Причем в то время как энергия активации возрастает с содержанием ХСПЭ (что указывает на то, что ХСПЭ препятствует вращательному движению), параметр  $\beta$ , характеризующий распределение времен корреляции, уменьшается с увеличением содержания ХСПЭ. Это показывает, что по мере того как смесь становится более обогащенной ХСПЭ, распределение времен корреляции становится более широким. Для сравнения укажем, что присутствие  $d$ -ПС в системе  $d$ -ПС–ПВМЭ не оказывало влияния на вращательное движение групп  $\text{O}-\text{CH}_3$  [96, 97].

Квазиупругое рассеяние нейтронов и нейтронное спиновое эхо могут использоваться для исследования движения полимерных молекул в частотном диапазоне от  $10^7$  до  $10^{14}$  Гц в пространственном масштабе до  $100 \text{ \AA}$ . Эти методы подходят для изучения локального сегментального движения, связанного с переходом в стеклообразное состояние. Если один из компонентов смеси дейтерирован, то можно применить КУРН для изучения движения немеченого компонента в присутствии полимерной добавки. Только одно такое исследование было предпринято [99] (на смеси, содержащей 65 %вес. ПВМЭ и 35 %вес.  $d$ -ПС). Квазиупругое уширение спектров было отмечено при 350 К, и оно сильно зависело от вектора рассеяния  $Q$ . Данные анализировались в рамках подходов, обычно используемых для описания динамики смесей на макроскопическом уровне. Результаты этого анализа сравнивались с результатами, полученными методом ядерного магнитного резонанса и из диэлектрических измерений.

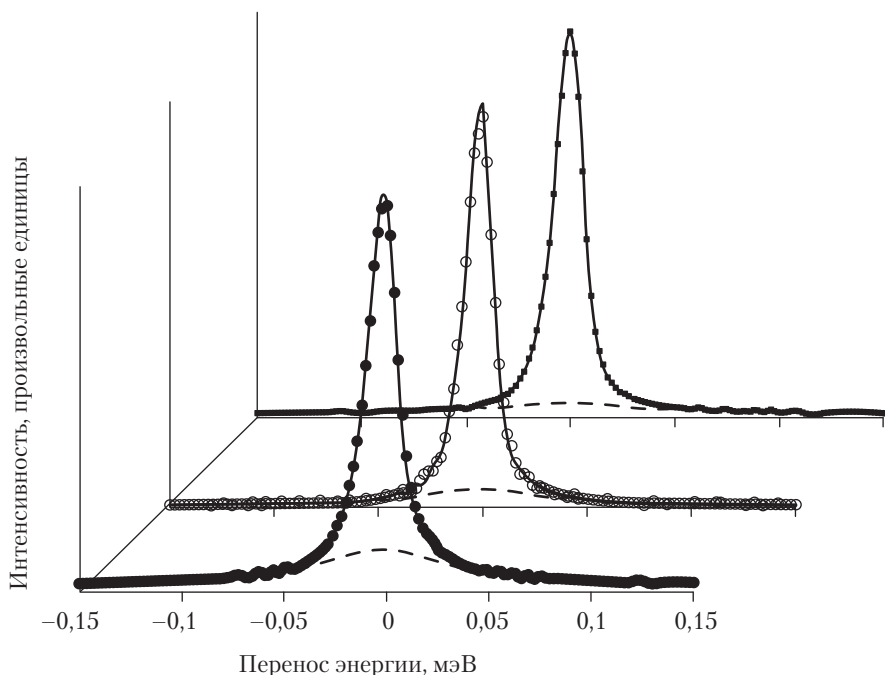


Рис. 12.10. Спектры квазиупругого рассеяния при 140 К и  $Q = 1,78 \text{ \AA}^{-1}$  для (●)  $d_5$ -ПММА, (■) смеси 50/50 ХСПЭ- $d_5$ -ПММА и (○) смеси 30/70 ХСПЭ- $d_5$ -ПММА. Сплошной линией показана подгонка к экспериментальным данным, а пунктирная линия представляет квазиупругую компоненту, аппроксимированную лоренцевой функцией, свернутой с приборным разрешением [97]

## IV. Заключение

Нейтроны во многих отношениях являются идеальным зондом для исследования не только строения, но и динамики конденсированного вещества. Нейтроны для этого обладают идеальными энергиями и длинами волн. Они также являются высокопроникающими, что позволяет исследовать строение и динамику объемных областей, причем при сложном положении образцов, например в ячейках давления или сдвига. Поэтому применение нейтронного рассеяния для изучения полимерных смесей привело к значительному прогрессу в понимании скрытых физических и химических закономерностей, недоступных для изучения другими экспериментальными методами. В этой главе была сделана попытка дать обзор информации по рассеянию нейтронов, которая имеется в литературе, но многое осталось за пределами нашего рассмотрения — исключительно из-за недостатка места. По мере разработки новых источников и приборов нейтронное рассеяние приобретет новый, пока еще не использованный потенциал.

## V. Литература

1. J.S. Higgins and B.C. Benoit, *Polymers and Neutron Scattering*, Clarendon Press, Oxford, 1993.
2. P.G. de Gennes, *C.R. Acad. Sci. Paris, Ser. B*, 291, 219 (1980).
3. P. Debye, *J. Appl. Phys.*, 15, 338 (1944).
4. P.G. de Gennes, *Scaling Concepts in Polymer Physics*, Cornell University Press, Ithaca, NY, 1979.
5. S. Sakurai, H. Hasegawa, T. Hashimoto, I.G. Hargis, S.L. Aggarwal, and C.C. Han, *Macromolecules*, 23, 451 (1990).
6. G. Beaucage, S. Sukumaran, S.J. Clarson, M.S. Kent, and D.W. Schaefer, *Macromolecules*, 29, 8349 (1996).
7. J.M. O'Reilly, D.M. Teegarden, and G.D. Wignall, *Macromolecules*, 18, 2747 (1985).
8. I. Hopkinson, F.T. Kiff, R.W. Richards, S.M. King, and H. Munro, *Polymer*, 35, 1722 (1994).
9. D.Y. Yoon and P.J. Flory, *Macromolecules*, 9, 299 (1976).
10. C.C. Han, B.J. Bauer, J.C. Clark, Y. Muroga, Y. Matsushita, M. Okada, T.C. Qui, T.H. Chang, and I.C. Sanchez, *Polymer*, 29, 2002 (1988).
11. P. Debye and M.A. Bueche, *J. Appl. Phys.*, 20, 518 (1949).
12. P. Debye, H.R. Anderson, and H. Brumberger, *J. Appl. Phys.*, 28, 679 (1957).
13. G.D. Wignall, H.R. Child, and R.J. Samuels, *Polymer*, 23, 957 (1982).
14. J.S. Higgins and R.S. Stein, *J. Appl. Phys.*, 11, 346 (1982).
15. G. Porod, *Kolloid Z.*, 124, 83 (1951).
16. R.W. Richards and J.L. Thomason, *Polymer*, 24, 1089 (1983).
17. O.S. Heavens, *Optical Properties of Thin Films*, Dover Publications Inc., New York, 1991.
18. D.G. Bucknall and J.S. Higgins, «Neutron Reflection Studies of Polymer-Polymer Interfaces», in *Polymers and Surfaces — A Versatile Combination*, H. Hommell (ed.), Research Signpost, Trivandrum, India (1998).
19. T.P. Russell, *Material Science Reports*, 5, 171 (1990).
20. T.P. Russell, *Physica B*, 221, 267 (1996).
21. C. Schipp, M.J. Hill, P.J. Barham, V.M. Cloke, J.S. Higgins and L. Oiarzabal, *Polymer*, 31, 2291 (1996).
22. H. Yang, G. Hadziioannou, and R.S. Stein, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 21, 159 (1983).
23. F.B.C. Larbi, S. Leloup, J.L. Halary, and L. Monnerie, *Polymer Communications*, 27, 23 (1986).
24. F.S. Bates, G.D. Wignall, and W.C. Koehler, *Phys. Rev. Lett.*, 55, 2425 (1985).
25. F.S. Bates and G.D. Wignall, *Macromolecules*, 19, 932 (1986).
26. R.A.L. Jones, E.J. Kramer, M.H. Rafailovich, J. Sokolov, and S.A. Schwarz, *Phys. Rev. Lett.*, 62, 280 (1989).
27. J.D. Londono, A.H. Narten, G.D. Wignall, K.G. Honnell, E.T. Hsieh, T.W. Johnson, and F.S. Bates, *Macromolecules*, 21, 2864 (1994).
28. I. Hopkinson, F.T. Kiff, R.W. Richards, S.M. King, and T. Farren, *Polymer*, 36, 3523 (1995).

29. M. Shibayama, H.J. Yang, R.S. Stein, and C.C. Han, *Macromolecules*, 18, 2179 (1985).
30. F.S. Bates, M. Muthukumar, G.D. Wignall, and L.J. Fetters, *J. Chem. Phys.*, 89, 535 (1988).
31. D. Schwahn, K. Hahn, J. Streib, and T. Springer, *J. Chem. Phys.*, 93, 8383 (1990).
32. A. Rameau, Y. Gallot, P. Marie, and B. Farnoux, *Polymer*, 30, 386 (1989).
33. S.K. Kumar, *Macromolecules*, 21, 260 (1994).
34. S.T. Cui, H.D. Cochran, P.T. Cummings, and S.K. Kumar, *Macromolecules*, 30, 3375 (1997).
35. M. Muthukumar, *J. Chem. Phys.*, 85, 4722 (1986).
36. J.K. Taylor, P.G. Debenedetti, W.W. Graessley, and S.K. Kumar, *Macromolecules*, 29, 764 (1996).
37. K. Hahn, B.J. Schmitt, M. Kirschev, R.G. Kirste, H. Salie, and S. Schmittstrecker, *Polymer*, 33, 5150 (1992).
38. M.G. Brereton, E.W. Fischer, C. Herktnaetzky, and K. Mortensen, *J. Chem. Phys.*, 87, 6144 (1987).
39. H. Takeno, S. Koizumi, H. Hasegawa, and T. Hashimoto, *Macromolecules*, 29, 2440 (1996).
40. G. Beaucage and R.S. Stein, *Macromolecules*, 26, 1617 (1993).
41. R.G. Alamo, J.D. Londono, L. Mandelkern, F.C. Stehling, and G.D. Wignall, *Macromolecules*, 27, 411 (1994).
42. N.P. Balsara, L.J. Fetters, N. Hadjichristidis, D.J. Lohse, C.C. Han, W.W. Graessley, and R. Krishnamoorti, *Macromolecules*, 25, 6137 (1992).
43. B. Hammouda and B.J. Bauer, *Macromolecules*, 28, 4505 (1995).
44. S. Janssen, D. Schwahn, K. Mortensen, and T. Springer, *Macromolecules*, 26, 5587 (1993).
45. U.R. Bidkar and I.C. Sanchez, *Macromolecules*, 28, 3963 (1995).
46. B. Hammouda and M. Benmouna, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 33, 2359 (1995).
47. S. Janssen, D. Schwahn, T. Springer, and K. Mortensen, *Macromolecules*, 28, 2555 (1995).
48. A. Lapp, C. Picot, and H. Benoit, *Macromolecules*, 18, 2437 (1985).
49. A.D. Buckingham and H.G.E. Hentschel, *J. Polym. Sci., Part B: Polym. Phys.*, 18, 853 (1980).
50. F.S. Bates, L.J. Fetters, and G.D. Wignall, *Macromolecules*, 21, 1086 (1988).
51. K.M. O'Connor, J.M. Pochan, and P. Thiagarajan, *Polymer*, 32, 195 (1991).
52. R.G. Hill, P.E. Tomlins, and J.S. Higgins, *Macromolecules*, 18, 2555 (1985).
53. J.S. Higgins, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 15, 201 (1988).
54. J.S. Higgins, H.A. Fruitwala, and P.E. Tomlins, *Brit. Polym. J.*, 21, 247 (1989).
55. K. Binder, *J. Chem. Phys.*, 19, 6387 (1983).
56. J.W. Cahn and J.E. Hilliard, *J. Chem. Phys.*, 31, 688 (1959).
57. E.L. Huston, J.W. Cahn, and J.E. Hilliard, *Acta Metallica*, 14, 1053 (1966).
58. D. Schwann and H. Yee-Madeira, *Colloid Polym. Sci.*, 265, 867 (1987).
59. D.G. Bucknall, J.S. Higgins, and S. Rostami, *Polymer*, 33, 4419 (1992).
60. J.N. Clark, J.S. Higgins, and D.G. Peiffer, *Polym. Eng. Sci.*, 32, 49 (1991).
61. W.I. Wu, B.J. Bauer, and W.J. Su, *Polymer*, 30, 1384 (1989).
62. M.L. Fernandez, J.S. Higgins, J. Penfold, R.C. Ward, C. Shackleton, and D.J. Walsh, *Polymer*, 29, 1923 (1988).
63. S.H. Anastasiadis, T.P. Russell, S.K. Satija, and C.F. Majkrzak, *J. Chem. Phys.*, 92, 5677 (1990).

64. M. Sferrazza, C. Xiao, R.A.L. Jones, D.G. Bucknall, J. Webster, and J. Penfold, *Phys. Rev. Lett.*, **78**, 3693 (1997).
65. E. Helfand and A.M. Sapse, *J. Chem. Phys.*, **62**, 1327 (1975).
66. W. Zhao, X. Zhao, M.H. Rafailovich, J. Sokolov, T. Mansfield, R.S. Stein, R.C. Composto, E.J. Kramer, R.A.L. Jones, M. Sansone, and M. Nelson, *Physica B*, **173**, 43 (1991).
67. B. Guckenbiehl, M. Stamm, and T. Springer, *Physica B*, **198**, 127 (1994).
68. D.W. Schubert, V. Abetz, M. Stamm, T. Hack, and W. Siol, *Macromolecules*, **28**, 2519 (1995).
69. H.E. Hermes, J.S. Higgins, and D.G. Bucknall, *Polymer*, **38**, 985 (1997).
70. H.E. Hermes, D.G. Bucknall, S.A. Butler, and J.S. Higgins, *Macromolecular Symposia*, **126**, 331 (1997).
71. D.G. Bucknall, S.A. Butler, H.E. Hermes, and J.S. Higgins, *Physica B*, **241**, 1071 (1998).
72. A. Karim, A. Mansour, G.P. Felcher, and T.P. Russell, *Phys. Rev. B: Condens. Matter*, **42**, 6846 (1990).
73. G. Reiter and U. Steiner, *J de Phys II*, **1**, 659 (1991).
74. K. Kunz and M. Stamm, *Macromolecules*, **29**, 2548 (1996).
75. M.L. Fernandez, J.S. Higgins, J. Penfold, C. Shackleton, and D.J. Walsh, *Polymer*, **31**, 2146 (1990).
76. M.L. Fernandez, J.S. Higgins, J. Penfold, and C. Shackleton, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **87**, 2055 (1991).
77. M.L. Fernandez, J.S. Higgins, and J. Penfold, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **62**, 103 (1992).
78. F. Brochard-Wyart and P.G. de Gennes, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, **40**, 167 (1990).
79. R.A.L. Jones, L.J. Norton, E.J. Kramer, R.J. Composto, R.S. Stein, T.P. Russell, A. Mansour, A. Karim, G.P. Felcher, M.H. Rafailovich, J. Sokolov, X. Zhao, and S.A. Schwarz, *Europhys. Lett.*, **12**, 41 (1990).
80. R.A.L. Jones, L.J. Norton, K.R. Shull, E.J. Kramer, G.P. Felcher, A. Karim, and L.J. Fetters, *Macromolecules*, **25**, 2359 (1992).
81. K. Kunz, M. Stamm, M. Hartshorne, and S. Affrossman, *Acta Polym.*, **47**, 234 (1996).
82. C.J. Clarke, R.A.L. Jones, J.L. Edwards, A.S. Clough, and J. Penfold, *Polymer*, **35**, 4065 (1994).
83. I. Hopkinson, F.T. Kiff, R.W. Richards, D.G. Bucknall, and A.S. Clough, *Polymer*, **38**, 87 (1997).
84. F.T. Kiff, R.W. Richards, H.L. Thompson, D.G. Bucknall, and J.R.P. Webster, *J. de Phys. II*, **7**, 1871 (1997).
85. M. Geoghegan, R.A.L. Jones, R.S. Payne, P. Sakellariou, A.S. Clough, and J. Penfold, *Polymer*, **35**, 2019 (1994).
86. A. Hariharan, S.K. Kumar, M.H. Rafailovich, J. Sokolov, X. Zheng, D.H. Duong, S.A. Schwarz, and T.P. Russell, *J. Chem. Phys.*, **99**, 656 (1993).
87. A. Hariharan, S.K. Kumar, and T.P. Russell, *J. Chem. Phys.*, **98**, 4163 (1993).
88. D.G. Bucknall, M.L. Fernandez, and J.S. Higgins, *Faraday Discussions*, **98**, 19 (1994).
89. K.H. Dai, L.J. Norton, and E.J. Kramer, *Macromolecules*, **27**, 1949 (1994).
90. T.P. Russell, S.H. Anastasiadis, A. Menelle, G.P. Felcher, and S.K. Satija, *Macromolecules*, **24**, 1575 (1991).

91. T.P. Russell, A. Menelle, W.A. Hamilton, G.S. Smith, S.K. Satija, and C.F. Majkrzak, *Macromolecules*, 24, 5721 (1991).
92. K.R. Shull and E.J. Kramer, *Macromolecules*, 23, 4769 (1990).
93. D.G. Bucknall, *Segregation Behaviour of Diblock Copolymers in Immiscible Polymer Blends*, Ph.D. Thesis, Imperial College, London, 1991.
94. D.J. Kinning, K.I. Winey, and E.L. Thomas, *Macromolecules*, 21, 3502 (1988).
95. G. Floudas and J.S. Higgins, *Polymer*, 33, 4121 (1992).
96. V. Arrighi, J.S. Higgins, A.N. Burgess, and W.S. Howells, *Macromolecules*, 28, 2745 (1995).
97. V. Arrighi, J.S. Higgins, A.N. Burgess, and W.S. Howells, *Macromolecules*, 28, 4622 (1995).
98. B. Gabrys, J.S. Higgins, K.T. Ma, and J.E. Roots, *Macromolecules*, 17, 560 (1984).
99. J. Colmenero, R. Mukhopadhyay, A. Alegria, and B. Frick, *Phys. Rev. Lett.*, 80, 2350 (1998).

# 13. Состав и свойства смесей реакто- и термопластов

Ж.П. Паско, Р. Дж. Дж. Уильямс

## I. Введение

Смеси реактопластов и термопластов — это материалы, образующиеся в результате смешения термопластичного полимера с исходными веществами для синтеза реактопластов, то есть мономерами и отвердителями, и последующей полимеризации (то есть отверждения) этих исходных систем. Процедура включает следующие возможные варианты:

1. Исходная смесь — гомогенная, и разделение фаз имеет место при отверждении термореактивного материала. Этот процесс называется реакционно-индуцированным разделением фаз [1], и он может приводить к морфологиям различных типов, например, к дисперсии обогащенных термопластом частиц в термореактивной матрице; дисперсии частиц реактопласта в матрице термопласта — это обычно называется морфологией с обращением фаз; или к двум непрерывным фазам и аналогичным структурам со вторичной сегрегацией фазы внутри одной или обеих фаз. Большинство термореактивно-термопластичных фаз, имеющих практическое значение, создаются реакционно-индуцированным разделением фаз [2–8].
2. Исходная смесь однородна, и нет свидетельств разделения фаз при отверждении реактопласта. Обычно такая ситуация является результатом либо очень низкой концентрации термопласта в исходном составе, либо возникновением значительной реакции между реактопластом и термопластом во время полимеризации. Получается однородный материал. Примерами материалов, полученных в указанных условиях, являются смеси поликарбоната (ПК) с эпоксидной смолой [9–11].
3. Исходная смесь — дисперсия частиц термопласта в неотвержденном реактопласте, и она остается гетерогенной во время отверждения. Примерами ма-



териалов, полученных таким образом, являются смеси кристаллических термопластичных полимеров, таких как полиамиды (ПА) [12–14], полибутилентерефталат (ПБТ) [12] и поливинилиденфторид (ПВДФ) [12] с эпоксидными смолами.

Смеси реактопласт–термопласт применяются для улучшения свойств (механических, термических, стойкости к растворителям) или для облегчения переработки одного из полимеров. Новый материал всегда имеет свойства, отличные от свойств чистых полимеров.

Улучшение свойств реактопласта путем добавления термопласта является основной целью разработок в этой области. Обычно эта процедура необходима для повышения ударной вязкости или размерной стабильности литых деталей. Кроме того, этот метод служит для решения некоторых специфических задач, например для создания структуры сообщающихся микропор, или для поддержания относительно высокого модуля упругости при отверждении предварительно пропитанного композитного материала или препрега.

Повышение ударной вязкости — обычная цель создания смеси реактопласт–термопласт. Реактопласты широко используются в качестве связующих, покрытий и как материалы для матриц в композите ввиду их высокой термостойкости и отличных механических свойств, которые сочетаются с высокой стойкостью к действию растворителей. Однако они имеют низкую стойкость к удару из-за своей высокосшитой структуры. Поэтому были предприняты значительные усилия для повышения их сопротивления разрушению. Одним из наиболее успешных решений было формирование смеси с низкомолекулярным каучуком, который выделяется в отдельную фазу при отверждении смолы. Эта технология широко использовалась для создания промышленных адгезивов [15]. Однако введение каучука приводит к некоторым вредным последствиям, таким как снижение модуля упругости и температуры стеклования  $T_g$ . Последний эффект связан с каучуком, оставшимся нерастворенным в термореактивной матрице; его можно избежать, если готовить смесь, начиная с диспергирования предварительно сформованных частиц каучука типа «ядро–оболочка» — например, с ядром из каучука и сшитой оболочки. Кстати сказать, для высокосшитых смол с низкой способностью к пластической деформации эффективность добавления каучука уменьшается [16–18]. Поэтому альтернативным подходом к упрочнению реактопласта является его смешение с вязким термопластом, имеющим высокий модуль упругости и высокую температуру стеклования (или температуру плавления) и одновременно низкую предрасположенность к поглощению влаги.

В табл. 13.1 и 13.2 представлены некоторые распространенные термопласты, применяемые для упрочнения, а в табл. 13.3 приведены примеры типичных реактопластов. Большинство термопластов — это аморфные полимеры с высокой температурой стеклования  $T_g$  (табл. 13.1) как, например, полисульфоны (ПСФ), полиэфирсульфоны (ПЭС) и полиэфиримиды (ПЭИ). Промышленные продукты имеют большой разброс средней молярной массы. Также может проводиться функционализация термопластичных полимеров в целях создания ковалентных связей с реактопластом. Повышение ударной вязкости требует формирования гетерогенного

материала с сосуществующими фазами, обогащенными термопластичным и термореактивным компонентами. Упрочнение происходит за счет перекрытия трещин и пластической деформации обогащенной термопластом фазы; как правило, это не сопровождается значительной сдвиговой деформацией фазы реактопласта. Механизмы увеличения ударной вязкости рассмотрены в главе 26.

Термопласты также применяются для повышения размерной стабильности литых деталей. Типичный пример — использование добавок, снижающих усадку, в композициях с ненасыщенными полиэфирами (табл. 13.4), что повышает качество поверхности отлитой детали, компенсируя усадку ненасыщенного полиэфира. В качестве противоусадочной добавки широко применяется поливинилацетат (ПВАц) (табл. 13.1), в частности, в составах листовых формовочных материалов (ЛФМ). Его противоусадочное действие основано на формировании сплошной фазы, обогащенной термопластом, которая вызывает кавитацию при растягивающих напряжениях, возникающих из-за усадки в объеме контактирующего с механическими ограничителями [19, 20].

Другой областью применения термопластов в качестве модификаторов реактопластов является эпоксифенольные покрытия магнитных дисков. В этом случае необходимо создать макро- или микропористость в покрытии, чтобы усилить удержание смазочного вещества, служащего для повышения долговечности интерфейса головка–диск [21]. Это достигается смешением полиметилвинилового эфира (ПМВЭ) с неотвержденным реактопластом и созданием обогащенной ПМВЭ фазы посредством реакционно-индуцированного фазового разделения. Нагревание на воздухе до 220 °С ведет к окислительной деструкции ПМВЭ с выделением летучих продуктов и образованием желаемой макро- или микропористой структуры.

Термопласты также применялись в качестве модификаторов термореактивных компонентов в препрегах. В этом случае, кроме традиционного использования термопластов для повышения ударной вязкости конечного материала, термопласты обеспечивали высокий модуль упругости композита при отверждении реактопласта при температуре ниже  $T_g$  термопластичного полимера.

Целью создания смеси реактопласт–термопласт также может быть модификация термопластичного полимера для облегчения его переработки. Разработка стойких к высокой температуре термопластичных полимеров часто ограничена возможностью их деструкции при обработке при температурах выше  $T_g$ . Многие термопласты с высокой  $T_g$  фактически трудно поддаются переработке. Это относится к поли-2,6-диметил-1,4-фениленэфиру (ПФЭ), аморфному термопласту с высокой  $T_g$  (220 °С). При температуре переработки (300–350 °С) происходит сильная деструкция ПФЭ. Избежать высоких температур переработки можно, растворяя ПФЭ в неотвержденных реактопластах (примером может служить эпоксиаминная система), которые работают как реакционноспособный растворитель. При отверждении реактопласта имеет место разделение фаз, что ведет к обрыванию сплошной матрицы, обогащенной ПФЭ, которая усиливается фазой обогащенной термореактивным материалом [22].

Обратный пример добавления термопласта для упрощения обработки реактопласта — микроволновое отверждение цианатэфирных олигомеров. Этот процесс

Таблица 13.1. Примера аморфных термопластов

Сокращение	Наименование	Формула	$T_g$ (°C)	Коммерческий продукт
ПЭС	Полиэфирсульфон		220	ICI Vitrex, или Sumimoto 4100P, $M_n = 17\,700$ 5003P, $M_n = 21\,900$
ПСФ	Полисulfон			Amoco Udel 1700 Radel R
ПЭИ	Полиэфиримид		210	GE Utem 1000, $M_n = 26\,000$ 1040, $M_n = 9\,900$
ПФЭ	Поли(2,6-диметил-1,4-фенилен эфир)		210 <sup>a</sup>	GE 820, $M_n = 12\,000$
ПК	Поликарбонат		140	GE
ПММА	Полиметил-метакрилат		110	Многочисленные
ПС и САН	Полистирол и сополимер стирола и акрилонитрила		100	Многочисленные
ПВАц	Поливинилацетат		40	Union Carbide LP40A, $M_n = 40\,000$
—	Полигидроксифир бисфенола А		90	Union Carbide $M_n = 20\,000$

<sup>a</sup> ПФЭ — может быть кристаллическим;  $T_m = 240$  °C.

Таблица 13.2. Примеры кристаллических термопластов

Сокращение	Наименование	Формула	$T_g, ^\circ\text{C}$	$T_m, ^\circ\text{C}$
ПЭ	Полиэтилен	$\left( \text{CH}_2 - \text{CH}_2 \right)$		$\sim 110 - 140$
ПВДФ	Поливинилден-фторид	$\left( \text{CH}_2 - \text{CF}_2 \right)$	-50	170
ПЭТ	Полиэтилен-терефталат	$\left[ \text{C}(=\text{O}) - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \left( \text{CH}_2 \right)_i - \text{O} \right]$	$i = 2$ 60	270
ПБТ	Полибутилен-терефталат		$i = 4$ 60	220
ПА-6	Полиамид	$\left[ \left( \text{CH}_2 \right)_i - \text{C}(=\text{O}) - \text{N} - \text{H} \right]$	$i = 5$ 40	216
ПА-11			$i = 10$ 43	185
ПА-12			$i = 11$ 42	177

Таблица 13.4. Некоторые исходные вещества для синтеза реактопластов, участвующие в цепной полимеризации

Наименование и формула	
1) Эпоксидные мономеры (резины) (см. табл. 13.3) отдельно или с ангидрид или дикарбоновыми сомономерами	
2) Стирол отдельно или с ненасыщен- ным форполимером уретаном	$\left[ \text{C}(=\text{O}) - \text{CH}=\text{CH} - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{R} - \text{O} \right]$
3) Мономеры акрилата	$\text{CH}_2 = \text{C} \begin{matrix} \text{(H, CH}_3\text{)} \\ \text{COOR} \end{matrix}$ $\text{CH}_2 = \text{C} \begin{matrix} \text{(H, CH}_3\text{)} \\ \text{COO} - \text{R} - \text{OCO} \end{matrix}$ $\begin{matrix} \text{(CH}_3, \text{H)} \\ \text{C} = \text{CH}_2 \end{matrix}$
4) Триакрилат изоцианурат	
5) Диаллилфтолат	

Таблица 13.3. Некоторые исходные вещества для синтеза реактопластов, участвующие в ступенчатой полимеризации

Сокращение	Наименование	Формула
• Эпоксидные мономеры (резины)		
DGEBA	Диглицидный эфир бисфенола А	$\text{CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—O—} \left[ \text{C}_6\text{H}_4\text{—C(CH}_3)_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—O—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—O} \right]_n \text{—C}_6\text{H}_4\text{—C(CH}_3)_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—O—CH}_2\text{—CH—CH}_2\text{—O}$ $n = 0,03 \text{ } T_m = 40^\circ\text{C}; n = 0,15 \text{ liq}; n = 0,49 \text{ liq}$
TGpAP	Триглицидилпара-аминофенол	$\begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—CH—CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array} \text{—CH}_2\text{—N—C}_6\text{H}_4\text{—O—} \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{—CH—CH}_2 \\ \diagdown \quad \diagup \\ \text{O} \end{array}$
• Эпоксидный отвердитель (ароматический диамин)		
MDA	4,4'-метилен бис [анилин]	$\begin{array}{c} (\text{C}_2\text{H}_5) \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \diagup \\ (\text{Cl}) \end{array} \text{—CH}_2\text{—} \begin{array}{c} (\text{Cl}) \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \diagup \\ (\text{C}_2\text{H}_5) \end{array}$
MDEA	4,4'-метилен бис [2-6-диэтиланилин]	$\begin{array}{c} \text{H}_2\text{N} \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \diagup \\ (\text{C}_2\text{H}_5) \end{array} \text{—CH}_2\text{—} \begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \diagup \\ (\text{C}_2\text{H}_5) \end{array}$
MCDEA	4,4'-метилен бис [3-хлор, 2-6-диэтиланилин]	$\begin{array}{c} (\text{C}_2\text{H}_5) \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \diagup \\ (\text{Cl}) \end{array} \text{—CH}_2\text{—} \begin{array}{c} (\text{Cl}) \\ \diagdown \\ \text{C}_6\text{H}_3 \\ \diagup \\ (\text{C}_2\text{H}_5) \end{array}$
DDS	диаминдифенилсульфон	$\text{H}_2\text{N—C}_6\text{H}_4\text{—SO}_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—NH}_2$
• Мономеры эфира цианата		
DEPDC	Дицианат 4,4'-дифенилэтан	$\text{NCO—C}_6\text{H}_4\text{—C(CH}_3)_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—OCN}$
DCBA	дифенилэтан дицианат бисфенола А ( $T_m = 80^\circ\text{C}$ )	$\text{NCO—C}_6\text{H}_4\text{—C(CH}_3)_2\text{—C}_6\text{H}_4\text{—OCN}$ <p style="text-align: center;">(H or CH<sub>3</sub>)</p>

очень трудно контролировать, и обычно он завершается обугливанием или неполным отверждением продукта [23]. Деструкция является следствием самоускоряющегося процесса, связанного с экзотермической химической реакцией. Неполное отверждение вызвано стеклованием и оно приводит к низким диэлектрическим потерям стеклообразного материала. Добавление полярного термопласта для создания смеси реактопласт–термопласт ведет к улучшению контроля температуры и скорости нагревания и обеспечивает возможность нахождения материала при повышенных температурах благодаря пикам диэлектрических потерь, создаваемых термопластичным полимером. Этот прием ведет к полному отверждению реактопласта [23].

Как показано в предыдущих примерах, реакционно-индуцированное разделение фаз является обычной технологией приготовления смесей реактопласт–термопласт. В остальной части главы мы проанализируем различные этапы формирования этих смесей и обсудим связь между морфологией и свойствами. В разделе II мы рассмотрим факторы, влияющие на растворимость термопластов в неотвержденных реактопластах (то есть коснемся начального этапа фазового разделения, индуцированного химической реакцией). В разделе III будет проанализировано возникновение и регулирование морфологий, присущих реакционно-индуцированному фазовому разделению — мы обсудим происходящие переходы и превращения. В разделе IV будет рассмотрена связь между свойствами смесей реактопласт–термопласт и возникающей морфологией. Наконец, в разделе V коснемся тенденций и возможностей в этой области.

## II. Растворимость термопластов в исходных веществах для синтеза реактопластов

### A. Фазовые диаграммы

Растворение термопластов ( $TP$ ) в неотвержденных реактопластах ( $TS$ ) непосредственно связано с вопросом об их взаимной растворимости. Состояние взаиморастворимости смеси определяется свободной энергией Гиббса  $\Delta G$ , которая в решеточной теории жидкости Флори–Хаггинса [24] записывается следующим образом:

$$\frac{\Delta G}{RT} = \frac{\phi_{TS}}{V_{TS}} \ln \phi_{TS} + \left( \frac{1}{V_{TP}} \right) \sum \left( \frac{\phi_{TP,i}}{i} \right) \ln \phi_{TP,i} + \frac{\chi}{V_{ref}} \phi_{TP} \phi_{TS} \quad (13.1)$$

Единица ячейка определяется молярным объемом  $V_{ref}$ . За этот объем сравнения можно выбрать молярный объем исходных олигомеров  $V_{TS}$  или молярный объем составного элементарного звена термопласта  $V_{TP}$ .  $R$  — газовая постоянная, а  $\phi_{TS}$  и  $\phi_{TP,i}$  — объемные доли олигомера и  $i$ -мера термопласта соответственно; при этом  $\phi_{TP} = \sum \phi_{TP,i}$

В принципе, параметр взаимодействия  $\chi$  следует рассматривать как функцию температуры  $T$ , состава и средней степени полимеризации термопластичного компонента. Если  $\chi$  падает с ростом температуры, то фазовые диаграммы демонстрируют поведение, типичное для верхней критической температуры растворения (ВКТР). Когда  $\chi$  растет с температурой, то фазовые диаграммы имеют вид, характерный для нижней критической температуры растворения (НКТР).

На рис. 13.1 показаны экспериментальные фазовые диаграммы для двух различных термопластов в смеси с одинаковым жидким эпоксидным олигомером [22, 25]. Измерения точек помутнения с помощью пропускания или рассеяния света позволяют построить кривую точек помутнения, которая строится подбором адекватной функции для  $\chi$  [26].

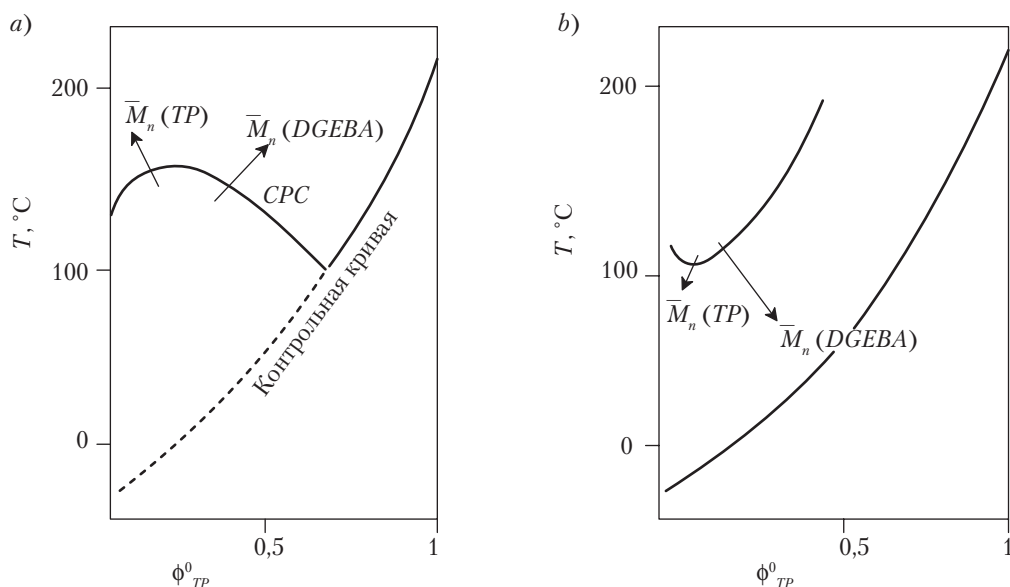


Рис. 13.1. Фазовые диаграммы двух типов для смесей термопласт-эпоксидный мономер. (CPC — кривая точек помутнения.) а) Поведение ВКТР для ПФЭ–DGEBA;  $\bar{n} = 0,15$  [22]. б) Поведение НКТР для ПЭС–DGEBA;  $\bar{n} = 0,15$  [25]

Экспериментальные фазовые диаграммы получаются построением кривых перехода жидкость–твердое тело (то есть кривых стеклования), если термопласт аморфный, и кривых кристаллизации или плавления, если термопласт кристаллический. Кривая стеклования для однофазной системы может быть аппроксимирована простым уравнением Фокса [27] или более сложным выражением Коучмена [28]:

$$\frac{1}{T_g} = \frac{W_{TS}}{T_{g,TS}} + \frac{W_{TP}}{T_{g,TP}} \quad (13.2)$$

или

$$\ln T_g = \frac{W_{TS} \Delta C_{p, TS} \ln T_{g, TS} + W_{TP} \Delta C_{p, TP} \ln T_{g, TP}}{W_{TS} \Delta C_{p, TS} + W_{TP} \Delta C_{p, TP}}, \quad (13.3)$$

где  $W$  — массовые доли;  $T_g$  — температуры стеклования;  $\Delta C_p$  — прирост теплоемкости при постоянном давлении на единицу массы при температуре стеклования.

На рис. 13.1 показано поведение ВКТР и НКТР. Стоит отметить, что в случае поведения ВКТР кривая точек помутнения пересекается с кривой стеклования, что обычно не встречается при поведении НКТР. Например, для ПФЭ, растворенного в *DGEBA*, для  $n = 0,15$  (рис. 13.1, *a*) при  $\phi_{TP}^0 > 0,75$  система переходит непосредственно из жидкого в стеклообразное состояние без разделения фаз жидкость–жидкость [22]. Ввиду окислительной и термической чувствительности в температурном диапазоне 300–350 °С, в котором ПФЭ может обрабатываться в расплаве, его можно считать труднообрабатываемым полимером. Однако растворы ПФЭ в *DGEBA* можно обрабатывать при более низких температурах. Например, при 200 °С вязкость  $\eta_0$  растворов, содержащих от 30 до 60 %вес. ПФЭ, лежит в области от 10 до 103 Па·с, то есть растворы легко обрабатываются при этих условиях [22].

Стрелки на рис. 13.1 показывают, как сдвигаются кривые точки помутнения при изменении молекулярных весов обоих компонентов. Как правило,  $M_n TP$  выше 10 000 г/моль, и изменение этой величины вызывает незначительный эффект. Например, максимум кривой помутнения ВКТР смещается от 140 к 180 °С при увеличении  $M_n$  ПФЭ с 10,000 до 30,000 г/моль [22], а минимум кривой помутнения НКТР смещается от 135 к 110 °С при увеличении  $M_n$  ПЭС с 14,500 до 23,800 г/моль [29].

Однако, когда молекулярный вес предшественника термореактопласта низок, существенное влияние на окно взаиморастворимости достигается увеличением его среднего молекулярного веса. Например, минимум кривой помутнения НКТР для смеси ПЭС–*DGEBA* смещается от 135 к 60 °С при увеличении молекулярного веса *DGEBA* от  $n = 0,03$  ( $M = 349$  г/моль) до  $n = 0,49$  ( $M = 480$  г/моль) [29]. Подобным образом максимум кривой помутнения ВКТР смещается от 35 к 75 °С при растворении ПЭИ в том же самом *DGEBA* [26].

В зависимости от строения термопласты являются более или менее растворимыми в эпоксидных олигомерах. Предположения, сделанные исходя из параметров растворимости и подхода группового вклада, очень ограничены, и не могут быть использованы для предсказания исходных фазовых диаграмм жидкость–жидкость. На рис. 13.2 представлены экспериментальные результаты, полученные с одним и тем же растворителем, но с различными термопластами [26, 30–32]. Используя модель Флори–Хаггинса и учитывая полидисперсность термопласта (уравнение (13.1)), авторы выбрали функцию  $\chi(T)$ , которая отвечала экспериментальным кривым точки помутнения. Жидкие мономеры *DGEBA* — хорошие растворители для ПЭИ, но они не столь хороши для ПФЭ. Некоторые термопласты, такие как полифеноксины, полиметилметакрилат (ПММА) [33] и сополимеры стирола и акрилонитрила с 25 %вес. АН [34] достаточно хорошо растворяются в жидком *DGEBA*. Это также верно и для поликарбоната (ПК), но при использовании этого термопласта при отверждении происходит множество трансреакций [9], и поэтому лучше рассматривать конечные материалы как сополимеры, а не как полимерные смеси.



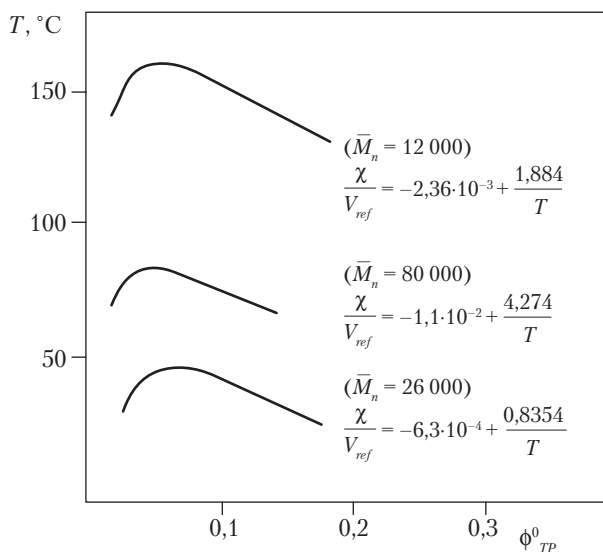


Рис. 13.2 Кривые точки помутнения для различных аморфных термопластов в одном и том же растворителе DGEBA ( $n = 0,03$ ) [26, 30–32]. ( $\chi/V_{ref}$  в моль/см<sup>3</sup>;  $T$  в °K)

Если термопласт кристаллический, то очень часто необходимо поднять температуру до температуры плавления  $T_m$ , чтобы получить раствор. Некоторые примеры такой ситуации имеются в литературе; это полиэтилен или полибутилентерефталат — ПЭТ и ПБТ, соответственно в жидкой эпоксидной смоле [35] или полиэтилен в стироле [36]. (В последнем случае следует добавить мономер дивинила, чтобы получить смесь реактопласт–термопласт.) Одним из следствий этого является то, что из-за высокой, как правило, температуры  $T_m$  термопластов, вероятность возникновения побочных реакций, включая трансреакции при растворении термопласта, весьма высока. Например, реакции между порошком полиамида 11 (*Rilsan*) и эпоксидной смолой дают однородные покрытия.

Если термопласт растворим частично, и не реагирует с олигомером, то равновесная температура  $T_m$  уменьшается в соответствии с теорией Флори–Хаггинса:

$$\frac{1}{T_m} - \frac{1}{T_m^0} = \frac{RV_{TP}}{\Delta H_{TP} V_{TS}} (\phi_{TS} - \chi \phi_{TS}^2). \quad (13.4)$$

Это уравнение связывает  $T_m$  с составом через объемную долю  $\phi_{TS}$  олигомера;  $\Delta H_{TP}$  — теплота плавления термопласта в расчете на повторяющееся звено. Уравнение (13.4) предоставляет другую возможность определить экспериментальные величины  $\chi$ .

Уменьшение  $T_m$  может быть значительным. Например,  $T_m$  поливинилидентфорида (ПВДФ) снижается от 170 до 140 °C при растворении 40 %вес. в эпоксидном мономере триглицидилпарааминофеноле (ТГПАФ) и от 170 до 130 °C, когда такое же

количество растворено ангидриде, например в метилтетрагидрофталевом ангидриде (МТГФА) [32].

Для кристаллических термопластов, только применением методов пропускания или рассеяния света невозможно определить кривые точек помутнения, ввиду наложения процессов кристаллизации и плавления. Для получения полных фазовых диаграмм необходимо применение других методов, включающих термические, реологические и диэлектрические измерения [37].

## Б. Поиск хороших реакционноспособных растворителей

Как говорилось выше, подход через параметр растворимости очень ограничен, и его нельзя использовать для предсказания начальной растворимости термопласта в исходном неотвержденном реактопласте. По этой причине подбор хорошего растворителя часто требует проведения экспериментальных проб. В литературе можно найти результаты для следующих различных систем:

### 1. Влияние отвердителя, используемого с эпоксидным соединением DGEBA, на растворимость термопласта.

До этого момента большинство примеров было основано на эпоксидном мономере *DGEBA*. Отвердитель, очень часто это диамин, вводится, чтобы образовать сшитый полимер. Рис. 13.3 демонстрирует влияние строения ароматического диамина на растворимость ПЭИ ( $M_n = 26,000$  г/моль) в растворителях *DGEBA*-диамин. Названия и формулы отвердителей приведены в табл. 13.3. Параметры растворителей, рассчитанные для различных компонентов [26] нельзя использовать для предсказания того факта, что растворитель *MCDEA* (+ *DGEBA*) лучше, чем два другие диамина (+ *DGEBA*).

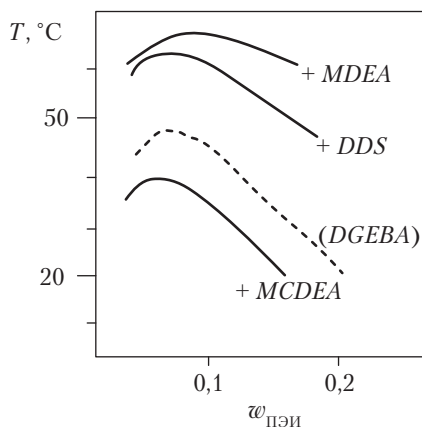


Рис. 13.3. Кривые точки помутнения для смесей ПЭИ–*DGEBA* с отвердителями из различных ароматических диаминов (введенных в соотношении 1 моль диамина на 2 моля от *DGEBA*)

Подобный вывод был сделан и при замене ПЭИ на ПФЭ. В этом случае *DGEBA* – *DDS* нельзя рассматривать как растворитель для ПФЭ. Возможность использования высоких температур растворения следует отбросить ввиду быстрой реакции эпоксиамины в этих условиях.

## 2. Влияние строения эпоксидных и цианат-эфирных мономеров.

ПЭС взаиморастворим с эпоксидными мономерами, основанными на бисфеноле А или цианат-эфирных мономерах (табл. 13.3.). Однако когда циклотримеризация цианатов начинается при температурах растворения, только экспериментальные результаты, полученные во время отверждения, можно использовать для целей сравнения. Эти результаты показывают, что цианат-эфирные мономеры являются лучшими растворителями, чем *DGEBA* [38].

Другая возможность заключается в использовании мономеров с другими структурами (табл. 13.3). ТГпАФ — очень хороший растворитель для ПЭС [39] (см. поведение НКТР на рис. 13.4), но также он хорош для ПЭИ. ПЭИ полностью растворяется в ТГпАФ, и 25 %вес. ТГпАФ в *DGEBA* достаточно для смещения максимума кривой точки помутнения с 50 °С (см. поведение ВКТР на рис. 13.2) к комнатной температуре [40]. Другой пример — бромированное эпоксидное соединение на основе бисфенола А (*Br.DGEBA*), в котором ПЭИ также полностью растворим.

Однако для других термопластов тенденции могут быть различными. Например, ТГпАФ и *Br.DGEBA* являются плохими растворителями для ПФЭ и ПС [40], а *DGEBA* — хорошим растворителем. Подобным образом алифатическое эпоксидное соединение как и диглицидилэфир низкомолекулярного оксида пропилена является плохим растворителем для ПФЭ [41].

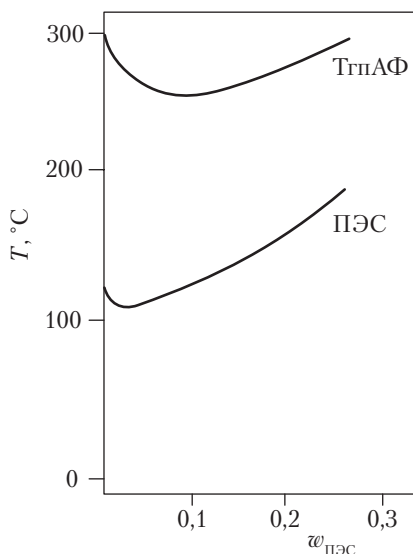


Рис. 13.4. Кривые точки помутнения для смесей ПЭС-эпоксидная смола [25, 39]

### 3. Прочие исходные мономеры для синтеза реактопласта.

В литературе описано несколько попыток растворения аморфных термопластов с высокой  $T_g$  в различных исходных мономерах, отличных от эпокси-цианатных мономеров. Ину с сотр. [42] исследовали обработку ПФЭ с помощью особенно стабильного мономера акрилата, *TAIC* (табл. 13.4). Растворимость ПФЭ в этом мономере акрилата сравнима с растворимостью в жидком *DGEBA*.

## В. Примеры смесей

Большинство реакционноспособных смесей, о которых шла речь выше, исходят из олигомеров, отверждение которых происходит через ступенчатую полимеризацию. Однако существует другой важный аспект смесей реактопласт–термопласт — введение термопласта типа поливинилацетата (ПВАц) в ненасыщенный полиэфир для улучшения размерной стабильности отлитых деталей. Ненасыщенный полиэфир растворяется в стироле и отверждение осуществляется через свободнорадикальную цепную полимеризацию. В этом случае должна использоваться тройная фазовая диаграмма. На рис. 13.5 показана типичная треугольная диаграмма [43], три компонента на которой — стирол (*S*), ненасыщенный полиэфирный преполимер на основе ангидрида малеиновой кислоты и пропиленгликоля (*UP*) и противосадочная добавка ПВАц. Окно взаиморастворимости уменьшается при увеличении полидисперсности ненасыщенного полиэфирного преполимера. Разделение фаз ведет к обогащению стирольным мономером и ПВАц в одной фазе, и обогащению ненасыщенным полиэфирным преполимером в другой фазе. Однако при фазовом разделении происходит фракционирование, и в фазе, богатой этим преполимером, обнаруживаются повышенные молекулярные массы ненасыщенного полиэфира.

Смеси полиэтилена, растворенного в стироле [36], или ПС, растворенного в мономере акрилата [44], являются другими примерами свободнорадикальной цепной полимеризации, для изучения которых необходимо строить тройную фазовую диаграмму. (В случае стирола для получения смеси реактопласт–термопласт необходимо добавлять мономер дивинила.)

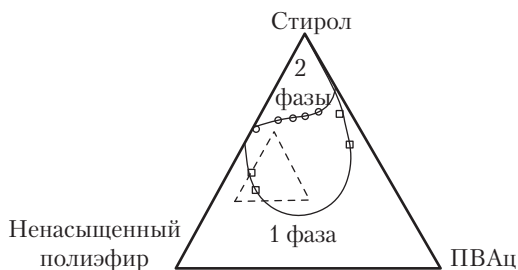


Рис. 13.5. Фазовая диаграмма для тройных смесей стирол (*S*)-олигомер ненасыщенного полиэфира (*UP*)-ПВАц при  $T = 23^\circ\text{C}$  —□— *UP*:  $\bar{M}_n = 1690$  и  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 7,5$ ; —○— *UP*:  $\bar{M}_n = 1480$  и  $\bar{M}_w/\bar{M}_n = 3,1$ . Пунктирный треугольник представляет диапазон составов типичных промышленных полиэфирных смол

### III. Разделение фаз, индуцированное химическими реакциями

#### А. Диаграммы превращения

Рис. 13.6 представляет характерный пример индуцированного химической реакцией фазового разделения на диаграмме зависимости температуры от состава для смеси реактопласт–термопласт с поведением типа верхней критической температуры растворения (ВКТР). Начальный состав имеет объемную долю, равную  $\phi_{TP}^0$ , и он выдерживался при температуре отверждения (*cure*)  $T_c$  в виде гомогенного раствора. По мере роста конверсии при  $T_c$  растворимость термопласта в реактопласте падает из-за увеличения молекулярного веса продукта реакции и соответствующего уменьшения энтропийного вклада в свободную энергию смешения [1]. Другим фактором, влияющим на предел растворимости, является изменение химического строения термореактивного олигомера при превращении функциональных групп в продукты реакции. Это структурное изменение может вести к изменению среднего значения параметра взаимодействия между термопластом и реактопластом в процессе протекания реакции [26]. При определенной конверсии — конверсии точки помутнения,  $x_{cp}$ , которая обычно ниже точки гелеобразования,  $x_{gel}$  — кривая точки помутнения проходит через начальную точку  $\alpha$ , расположенную на  $(T_c, \phi_{TP}^0)$ . Увеличение конверсии, начиная с этой величины, делает систему метастабильной, и может начаться разделение фаз.

Состав зародышевой фазы, выделившейся в точке помутнения, считается в точке  $\beta$ , находящейся на «теневого» кривой. Кривая точки помутнения и теновая кривая пересекаются в критической точке. Ее положение имеет первостепенное значение для непрерывности фаз и состава фаз, а также механизма фазового разделения.

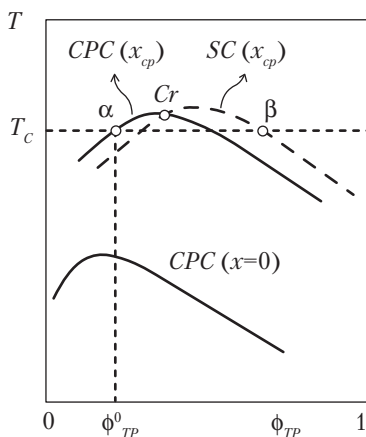


Рис. 13.6. Диаграмма изменения температуры в зависимости от состава для смеси реактопласт–термопласт с поведением ВКТР. ( $CPC$  — кривая точки помутнения,  $SC$  — «теновая» кривая,  $Cr$  — критическая точка,  $TP$  — термопласт)

Как видно на рис. 13.6, из-за того что  $\phi_{TP}^0 < \phi_{TP, crit}(x_{cp})$ , зародышевая  $\beta$ -фаза, обогащенная термопластом, перейдет в  $\alpha$ -фазу, которая обогащена термореактивным полимером — по крайней мере, на начальных стадиях разделения фаз. Обратное происходит, когда  $\phi_{TP}^0 > \phi_{TP, crit}(x_{cp})$ . Однако при  $\phi_{TP}^0 = \phi_{TP, crit}(x_{cp})$  две фазы одинакового объема и состава являются разделенными фазами. Термодинамический анализ процесса разделения фаз, проведенный на основе модели среднего поля Флори–Хаггинса и с учетом полидисперсности обоих компонентов, показывает, что [1, 26, 45]:

1)  $\beta$ -фаза содержит значительное количество реактопласта, главным образом мономеров и низкомолекулярных образований; поэтому конверсия в  $\beta$ -фазе меньше, чем конверсия в  $\alpha$ -фазе;

2) термопласт, оставшийся нерастворенным в  $\alpha$ -фазе, более обогащен низкомолекулярными образованиями;

3) по мере возрастания конверсии за пределы  $x_{cp}$  фазы  $\alpha$  и  $\beta$  становятся более обогащенными чистым реакто- и термопластом соответственно, и их равновесные составы развиваются соответственно кривым сосуществования;

4) вторичное разделение фаз может иметь место в  $\beta$ -фазе; оно ведет к созданию дисперсии обогащенных реактопластом доменов; общее равновесие не достигается из-за высокой вязкости обогащенной термопластом фазы, которая даже может стекловаться при  $T_c$ .

Развитие первичной морфологии, в основном, прекращается при гелеобразовании в  $\alpha$ -фазе. После этого можно ожидать снижение набухания оставшегося в растворе реактопласта из-за вклада упругих сил в свободную энергию смешения. Однако этот эффект обычно незначителен во всем процессе разделения фаз. Фазовое разделение внутри  $\beta$ -фазы может продолжаться и после гелеобразования в  $\alpha$ -фазе. Это происходит вследствие более низкой конверсии термореактивного компонента, сегрегированного из  $\alpha$ -фазы. Вторичное разделение фаз может быть остановлено либо гелированием, либо стеклованием фазы  $\beta$ . Обычно необходим этап доотверждения при  $T > T_g$  (ТП) для завершения реакции в  $\beta$ -фазе и формирования конечной морфологии (и свойств) смеси реактопласт–термопласт.

На рис. 13.6 представлен случай ВКТР. Соответствующая ситуация для поведения с нижней критической точкой (НКТР) проявляется в сдвиге кривой точек помутнения к низким температурам по мере возрастания конверсии. Однако количественное описание процесса разделения фаз остается таким же.

Фазовое разделение, индуцированное химической реакцией, можно также описать с помощью диаграммы «конверсия–состав» при постоянной температуре. На рис. 13.7 показаны экспериментальные конверсии точек помутнения, полученные при различных температурах отверждения для смесей полиэфиримида (ПЭИ) и эпоксиаминной системы (*DGEBA–MCDEA*), содержащей различные весовые доли ПЭИ [26]. Непрерывные линии показывают подгонку по модели Флори–Хаггинса с параметром взаимодействия, зависящим от температуры и конверсии. Увеличение конверсии точки помутнения с температурой отверждения отражает поведение ВКТР смеси ПЭИ с эпоксиамином.

На рис. 13.8 представлена типичная диаграмма конверсии в зависимости от изменения состава при постоянной температуре. Кривые точек помутнения

и спинодали связывают стабильную, метастабильную и нестабильную области. В метастабильной области разделение фаз происходит посредством механизма нуклеации–роста (НР). Если смесь достигает области нестабильности, то фазовое разделение происходит по механизму спинодального расслоения (СР). Экспериментальное изучение фазового разделения в смеси ПЭИ–*DGEBA* с *MCDEA*, которое проводилось методами малоуглового рентгеновского рассеяния, а также пропускания и рассеяния света, обнаружило, что составы, лежащие вблизи критической точки (то есть траектория 2 на рис. 13.8) испытывают СР, тогда как внекритические составы (то есть, траектория 3 на рис. 13.8) проявляют фазовое разделение по механизму нуклеации [46]. Фактически ситуация усложнена возможностью вторичного фазового разделения в диспергированных доменах. Таким образом, сочетание СР и НР может иметь место при формировании морфологии в смесях реактопласт–термопласт [47].

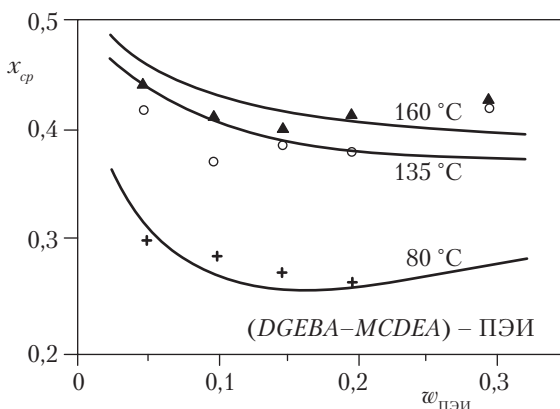


Рис. 13.7. Экспериментальные конверсии  $x_{\text{cp}}$  в зависимости от массовой доли полиэфиримида (ПЭИ) в смеси с *DGEBA*–*MCDEA*, при поликонденсации при различных температурах. Непрерывными линиями показана подгонка экспериментальных точек по модели Флори–Хаггинса [26]

Независимо от механизма, по которому происходит разделение фаз, конечная морфология зависит, прежде всего, от положения траектории диаграммы превращения конверсия–состав. Если  $\phi_{\text{TP}}^0$  находится в некритической области слева от  $\phi_{\text{TP,crit}}^0$  (то есть траектория 1 на рис. 13.8), то конечная морфология будет состоять из дисперсии обогащенных термопластом частиц, диспергированных в обогащенной реактопластом матрице. Когда  $\phi_{\text{TP}}^0$  находится в некритической области справа от  $\phi_{\text{TP,crit}}^0$  (то есть траектория 3 на рис. 13.8), то возникает дисперсия частиц, обогащенных реактопластом в матрице, обогащенной термопластом. В области составов вблизи критической точки (то есть траектория 2 на рис. 13.8), могут возникать различные морфологии, например, двойные непрерывные структуры, двухфазные морфологии (состоящие из дисперсии макроскопических нерегулярных доменов дисперсии

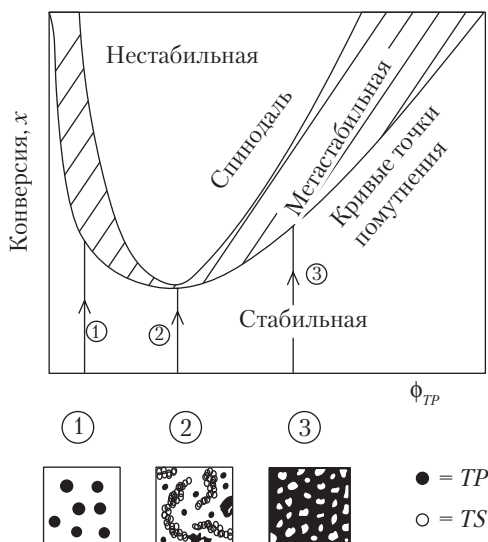


Рис. 13.8. Диаграмма конверсии в зависимости от изменения состава при постоянной температуре, показывающая кривые точки помутнения (СРС) и спинодальные кривые, которые связывают стабильную, метастабильную и нестабильную области; 1, 2 и 3 показывают три траектории, начинающиеся с различных начальных концентраций термопласта и ведущие к различной морфологии

с обогащенной фазовой структурой в обогащенной реактопластом матрице с частицами, обогащенными термопластом), ленточные структуры и т. д.

Третья возможность совместить состав  $\phi_{TP}$ , температуру  $T$  и конверсию  $x$  в диаграмме превращения — это строить график зависимости  $x$  от  $T$  при постоянном  $\phi_{TP}^0$ . На рис. 13.9 показан такой график для смеси, содержащей 15 %вес. полиэфирсульфона (ПЭС) (см. табл. 13.1) в цианат-эфирном мономере, в которой проходит реакция циклотримеризации с экспериментально определенным  $x_{гор}$  близким к 0,6. ПЭС в смеси с цианат-эфирным мономером проявляет поведение НКТР; например, конверсия точки помутнения уменьшается при увеличении температуры, то есть ПЭС становится менее растворимым при высоких температурах. Также видно, что увеличение средней молекулярной массы ПЭС снижает его растворимость в термореактивном полимере. Интересное явление возникает при низкой температуре отверждения. В системе ПЭС 4100Р, отверждаемой при  $T_c = 90^\circ\text{C}$ , не наблюдается разделения фаз даже на этапе доотверждения [38, 48]. В результате, конечные материалы прозрачны. Однако процесса, обратного набуханию термопласта, ведущего к формированию очень маленьких доменов, не рассеивающих видимый свет (то есть микросинерезис), избежать невозможно. Хотя даже когда этот эффект имеет место, получаемый материал не достигает необходимого сопротивления разрушению.



Диаграммы превращения типа «конверсия–температура» полезны для смесей реактопластов с кристаллическими термопластами. На рис. 13.10 приведен пример такой кривой для смеси полибутилентерефталата (ПБТ) с эпоксиамином (*DGEBA–DDS*), содержащей 3,75 %вес. ПБТ. Показаны кривые точек помутнения и плавления, а также точка гелеобразования в реактопласте. При 230 °С (траектория 1 на рис. 13.10) исходная смесь однородна, а индуцированное реакцией разделение фаз происходит на кривой помутнения. Эта ситуация ведет к дисперсии сферических, аморфных, богатых ПБТ доменов в обогащенной эпоксидным олигомером матрице [49]. При охлаждении происходит кристаллизация ПБТ. При 200 °С (траектория 2 на рис. 13.10) исходная смесь также однородна, но кривая плавления достигается раньше, чем кривая точек помутнения. Однако из-за того, что при этой температуре отверждения эпоксиаминовая поликонденсация происходит с большой скоростью, кристаллизация ПБТ не имеет места, и аморфные, обогащенные ПБТ, домены вновь выделяются на кривой точек помутнения. Отличие от траектории 1 состоит в том, что аморфные, обогащенные ПБТ, домены сразу после своего образования быстро кристаллизуются, что было показано измерениями *in situ* методом широкоугольного рентгеновского рассеяния [49]. При 180 °С исходная система гетерогенна и состоит из нерегулярных кристаллических доменов ПБТ, диспергированных в неотвержденном реактопласте. Поликонденсация реактопласта не изменяет исходную морфологию. Поэтому начальная температура отверждения определяет конечную морфологию и соответствующую ей стойкость к хрупкому разрушению [49].

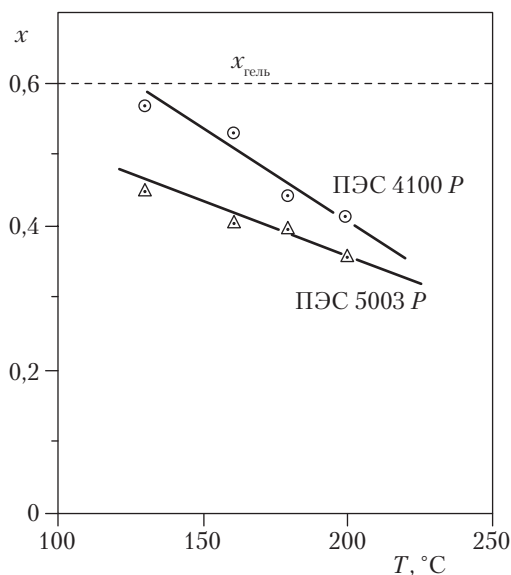


Рис. 13.9. Диаграмма превращения типа «конверсия–температура» для смеси, содержащей 15 %вес. ПЭС в цианат-эфирном мономере (дицианат-4,4'-дифенилэтан или *DPEDC*). ПЭС 5003P имеет  $\bar{M}_n = 21\,900$ ; ПЭС 4100P имеет  $\bar{M}_n = 15\,200$

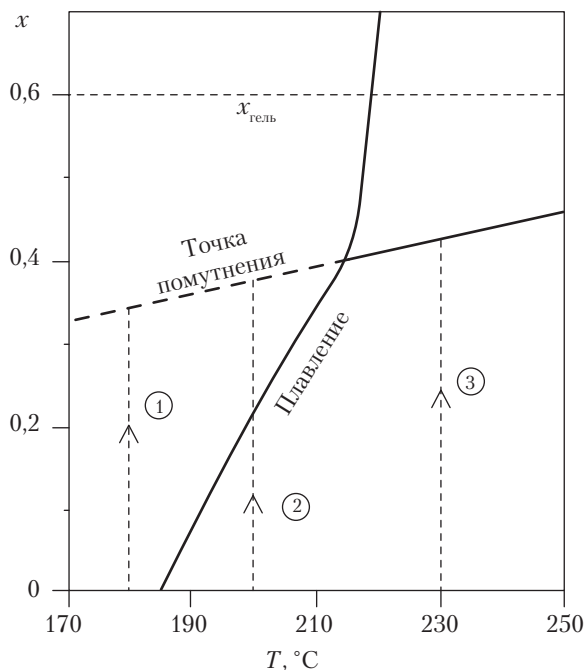


Рис. 13.10. Диаграмма превращения типа «конверсия–температура» для смеси, содержащей 3,75 %вес. ПБТ в эпоксиаминной системе (DGEBA–DDS). Показаны кривые точек помутнения и плавления, а также значение гелевой конверсии для термопласта

## Б. Контроль возникающих морфологий

Как ясно из рис. 13.8, наиболее существенным фактором, определяющим возникающую морфологию, является положение состава исходной смеси ( $\phi_{TP}^0$ ) относительно критического состава ( $\phi_{TP, crit}^0$ ). Последний можно определить из модели Флори–Хаггинса, применяя ее к бинарной смеси, состоящей из полидисперсного реактопласта со средними степенями полимеризации  $w$  и  $z$ ,  $x_w(TS)$  и  $x_z(TS)$ , соответственно, и полидисперсного термопласта со средними степенями полимеризации  $x_w(TP)$  и  $x_z(TP)$ :

$$1/\phi_{TP, crit} = 1 + (V_{TP}/V_{TS})^{1/2} [x_z(TS)/x_z(TP)]^{1/2} [x_w(TS)/x_w(TP)], \quad (13.5)$$

где  $\phi_{TP, crit}$  — объемная доля термопласта в критической точке;  $V_{TP}$  — мольный объем повторяющегося звена молекулы термопласта;  $V_{TS}$  — мольный объем исходных олигомеров, взятых как единый псевдомonomер.

В то время как средние степени полимеризации термопласта остаются постоянными, эти величины для термореактивного полимера увеличиваются с увеличе-

нием конверсии. Поскольку состав  $\phi_{TP, crit}$ , который нас интересует, должен рассчитываться при конверсии, отвечающей точке помутнения  $x_{cp}$ , сначала необходимо определить, как с конверсией изменяется  $\phi_{TP, crit}$ .

Для поликонденсации  $A_f$  мономера с  $f$  реактивными группами были получены следующие аналитические выражения для  $x_w(TS)$  и  $x_z(TS)$  как функций конверсии ( $x$ ) [50]:

$$x_w(TS) = (1 + x)/[1 - (f - 1)x]; \quad (13.6)$$

$$x_z(TS) = [1 + 3x - 3(f - 1)x^2 - (f - 1)x^3]/\{(1 + x)[1 - (f - 1)x^2]\}. \quad (13.7)$$

Можно видеть, что хотя  $x_w(TS)$  и  $x_z(TS)$  бесконечны при  $x_{gel} = 1/(f - 1)$ , отношение  $[x_z(TS)]^{1/2}/x_w(TS)$ , см. (13.5), имеет конечное значение.

Рассмотрим смесь  $A_f$  с термопластом со средними степенями полимеризации  $x_n(TP) = 100$ ,  $x_w(TP) = 199$  и  $x_z(TP) = 298,5$ . Отношение молярных объемов в уравнении (13.5) произвольно примем за единицу. Теперь изменение  $\phi_{TP, crit}$  с конверсией можно рассчитать из уравнений (13.5)–(13.7). На рис. 13.11 видно, что  $\phi_{TP, crit}$  не изменяется существенно с конверсией. Поэтому ее величина для начальной непрореагировавшей смеси может служить хорошей оценкой критического состава при конверсии по точкам помутнения.

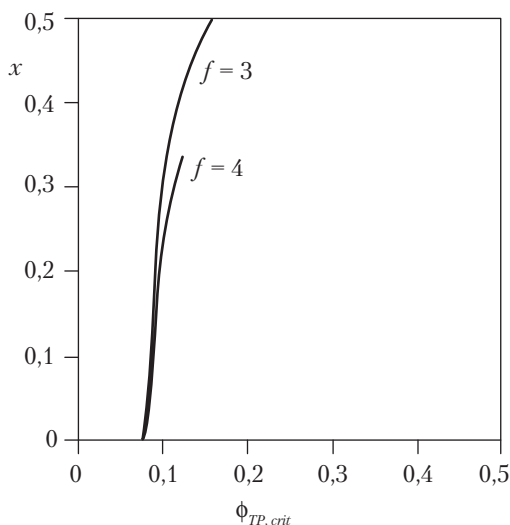


Рис. 13.11. Изменение критической объемной доли термопласта  $\phi_{TP, crit}$  при изменении конверсии вплоть до  $x_{gel}$  для мономера, содержащего  $f$ , реакционноспособных групп, участвующих в поликонденсации смешанного с термопластом, характеризуемым  $x_n = 100$ ,  $x_w = 199$  и  $x_z = 298,5$

Для исходной смеси уравнение (13.5) может быть записано в виде

$$1/\phi_{TP, crit} = 1 + (V_{TP}/V_{TS})^{1/2} x_w(TP)/[x_z(TP)]^{1/2}. \quad (13.8)$$

Для оценки величины  $\phi_{TP, crit}$  из уравнения (13.8) необходимо знать величину  $x_z(TP)$ . Часто приводятся значения  $x_n(TP)$  и  $x_w(TP)$ , а  $x_z(TP)$  необходимо оценить с учетом конкретного распределения молекулярных масс. Например, при распределении Шульца–Флори различные средние величины связаны соотношениями

$$x_n(TP) = 1/(1-h); \quad (13.9)$$

$$x_w(TP) = (1+h)/(1-h) \quad (13.10)$$

и

$$x_z(TP) = (1 + 4h + h^2)/(1 - h)(1 + h), \quad (13.11)$$

где  $h$  — конверсия, достигаемая при синтезе термопласта [50].

Распределением Шульца–Цимма [50] можно воспользоваться, если известны как  $x_n(TP)$ , так и  $x_w(TP)$ . Это распределение дает:

$$x_n(TP) = h/g; \quad (13.12)$$

$$x_w(TP)/x_n(TP) = (1 + h)h; \quad (13.13)$$

$$x_z(TP)/x_w(TP) = (2 + h)/(1 + h), \quad (13.14)$$

где  $h$  и  $g$  — параметры, характеризующие распределение.

Покажем на примере, как можно эффективно контролировать возникающую морфологию, зная критический состав. Рассмотрим случай смеси промышленного ПЭИ (*Utem 1000 GE*) со стехиометрическим эпоксидным составом на основе *DGEBA* ( $\bar{n} = 0,03$ ) и *MCDEA*. Сообщались следующие величины [26]:  $x_n(TP) = 43,9$ ;  $x_w(TP) = 84,5$ ;  $V_{tp} = 466,1 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}$  и  $V_{TS} = 309,7 \text{ см}^3 \text{ моль}^{-1}$  (рассчитано как псевдомномер, состоящий из 2/3 мольных долей *DGEBA* и 1/3 мольной доли *MCDEA*). Величину  $x_z(TP)$  можно оценить из уравнений (13.12)–(13.14), что дает  $x_z(TP) = 125,1$ . Подставляя этот результат в уравнение (13.8), получаем  $\phi_{ПЭИ, crit} = 0,097$  или %вес.  $\phi_{ПЭИ, crit} = 10,6\%$ .

Смеси, содержащие 10 %вес. ПЭИ имеют морфологию дисперсии частиц неправильной формы, обогащенных ПЭИ; распределение их форм и размеров зависит от выбранной температуры отверждения [30]. Во всех случаях разделение фаз происходит через спинодальное расслоение [46]. Добавление эмульгирующего агента на основе тройного блок-сополимера капролактон-диметилсилоксан-капролактон полностью изменяет конечную морфологию, приводя к непрерывной структуре ПЭИ (например к тонкой мембране), разделяющей крупные и домены неправильной формы, обогащенные эпоксидным соединением (рис. 13.12) [30, 51]. О действии

эмульгирующих агентов в критической области также сообщали Пирсон и Йи, изучавшие смеси ПФЭ с *DGEBA*, гомополимеризованные в присутствии пиперидина [52]. Добавление эмульгирующего агента на основе сополимера стирол-ангидрид малеиновой кислоты, изменяло типичную макроскопическую двухфазную морфологию, возникающую в критической области, на морфологию мелкодисперсных частиц, обогащенных термопластом, в матрице реактопласта. Эмульгирующее действие возникает вследствие высокой растворимости полистирола в ПФЭ и реакции ангидрида малеиновой кислоты с эпоксимономером. Можно сделать вывод, что морфология, возникающая при критических условиях, очень сильно зависит от выбранного цикла отверждения и от присутствия того или иного эмульгатора.

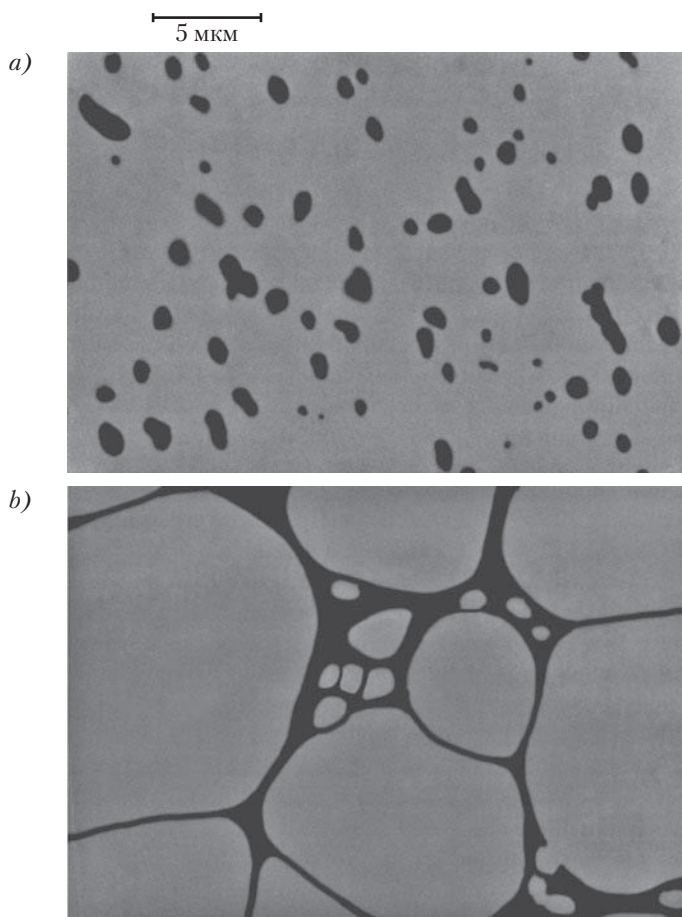


Рис. 13.12. Электронные микрофотографии (просвечивающие) смесей ПЭИ-эпоксиамин (*DGEBA*–*MCDEA*), содержащих 10 %вес. ПЭИ (критический состав); предварительное отверждение при 135 °С, доотверждение при 185 °С; *a* — Без эмульгирующего агента; *b* — с добавкой 1 %вес. тройного блок-сополимера  $\alpha$ - $\omega$  капролактон-диметилсилоксан-капролактон

Когда количество ПЭИ в смеси с *DGEBA–MCDEA* было увеличено до 20 %вес. без применения эмульгирующих агентов, была получена характерная структура двух непрерывных фаз, структура которых зависела от цикла отверждения. Вновь разделение фаз происходило при спиновальном расслоении [46]. При 30 %вес. ПЭИ возникала морфология обращенных фаз. В этом случае фазовое разделение происходит по механизму нуклеации–роста [46].

Средний размер частиц дисперсной фазы при формировании морфологии вне критических условий следует закономерностям, показанным на рис. 13.13 для смеси ПФЭ–*DGEBA* и *MCDEA* [30, 31, 53]. Слева от критической области размер частиц, обогащенных термопластом, возрастает при увеличении концентрации термопласта. (Это обычная тенденция, хорошо известная для реактопластов, модифицированных каучуком.) Справа от критической области размер частиц, обогащенных реактопластом, возрастает при увеличении концентрации реактопласта в смеси. В обоих случаях тенденция, в основном, отражает начальную более высокую концентрацию компонента, образующего дисперсную фазу.

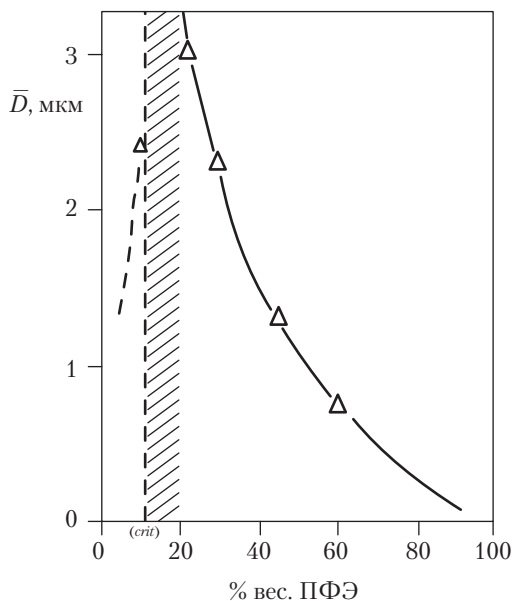


Рис. 13.13. Средний размер популяции частиц дисперсной фазы для смеси ПФЭ–эпоксисин (DGEBA–MCDEA) (критическая концентрация ПФЭ = 11,6 %вес.). Заштрихованная часть показывает область двух непрерывных фаз или подобной морфологии

Критическая точка смещается влево (то есть к меньшим значениям  $\phi_{TP}$ ) при увеличении средней молекулярной массы термопласта. Пусть термопласт имеет распределение  $i$ -меров Шульца–Флори и  $V_{TP} = V_{TS}$ . В этом случае  $\phi_{TP,crit}$  — единственная функция  $x_n(TP)$ , которая определяет величины других средних через

уравнения (13.9)–(13.11). На рис. 13.14 виден значительный сдвиг  $\phi_{TP, crit}$  к более низким значениям по мере увеличения молекулярной массы термопласта. Для термопластов с высокой молекулярной массой — например,  $x_n(TP) = 10^3$  — их критическая концентрация составляет всего 0,027. Это означает, что обычные концентрации термопластов в смесях с реактопластами обеспечивают морфологию с обращением фаз. Поэтому молекулярная масса термопласта является одним из наиболее важных параметров, определяющих морфологию конечной смеси.

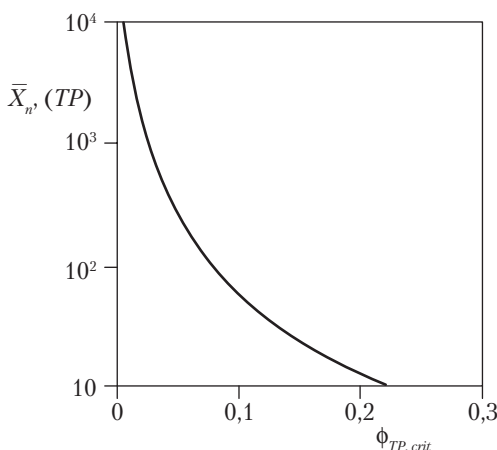


Рис. 13.14. Изменение доли критического объема термопласта  $\phi_{TP, crit}$  в зависимости от среднечисленной степени полимеризации  $x_n(TP)$

Влияние температуры отверждения обобщить гораздо труднее, потому что она изменяет положение диаграммы фазовых превращений (в том смысле, что положение диаграммы фазовых превращений зависит от того, проявляет ли система поведение ВКТР или НКТР) и отношение скоростей разделения фаз и полимеризации. Но наиболее существенным при выборе цикла отверждения является проведение этапа доотверждения при температуре, превышающей  $T_g$  как термопласта, так и полностью отвержденного реактопласта. Расстеклование обогащенной термопластом фазы стимулирует перенос массы между обеими фазами и завершает отверждение реактопласта. Имеются полученные на множестве различных систем экспериментальные свидетельства, показывающие, что морфологические параметры также чувствительны к этапу доотверждения [30, 46]. Температура стеклования обогащенной термопластом фазы на этапе доотверждения увеличивается [54]. Это увеличение происходит вследствие «очистки», то есть удаления частиц терморективного полимера, сегрегированных при начальном отверждении. При выборе начальной температуры отверждения, которая обеспечивает большую часть фазового разделения, обычно рекомендуется остановиться на относительно высоком ее значении, чтобы максимально затормозить стеклование одной или обеих фаз до этапа конечного доотверждения.

Когда смеси реактопласт–термопласт используются в качестве матриц для композитных материалов, важно проверить, остается ли морфология, формируемая в отсутствие волокон, такой же самой при их присутствии. В своем исследовании разделения фаз в смеси полисульфон (ПСФ)–эпоксиамин в присутствии стеклянных, угольных и арамидных волокон, Варлей и Ходгкин сообщали, что волокна стимулируют образование значительно более крупных обогащенных термопластом доменов, чем в сплошной матрице, и они остаются на поверхности волокон [55].

Турмел и Партридж публиковали экспериментальные результаты разделения фаз в смесях ПЭИ с эпоксиамином в присутствии стеклянных, угольных и арамидных волокон [56]. При отверждении вокруг волокон образуется слой, обогащенный эпоксидным соединением, благодаря лучшей смачиваемости волокон эпоксидной фазой. Толщина слоя была выше в составах, лежащих в критической области (15 %вес. ПЭИ), чем в составах, расположенных в области обращенных фаз (25 %вес. ПЭИ), где слой был очень тонкий ( $< 0,1$  мкм). Такого слоя не обнаружено в присутствии угольных или арамидных волокон. Присутствие слоя, обогащенного эпоксидным соединением, на стеклянных волокнах оказывает негативное воздействие на механические свойства (преждевременное разрушение под нагрузкой).

Для смеси ПФЭ с эпоксиамином при содержании ПФЭ в количестве, ведущем к обращению фаз, Вендербош и другие обнаружили, что эпоксидный слой образуется вокруг стеклянных и предварительно обработанных угольных волокон, в которых обеспечивался высокий уровень граничной адгезии [53]. Когда состав, содержащий 60 %вес. ПФЭ, использовался в качестве матрицы в сплошных композитах, усиленных угольными волокнами (50 %об. волокон), большая часть эпоксидной смолы мигрировала на поверхность волокон, в результате чего формировалась морфология покрытых смолой волокон в почти чистой матрице ПФЭ. Благодаря этой уникальной морфологии композитный материал проявлял выдающуюся межслойную прочность и ударопрочность.

## **В. Переходы и превращения при фазовом разделении**

Методы рассеяния рентгеновских лучей, нейтронов и света позволяют определять начало процесса разделения фаз (точку помутнения) на различных масштабных уровнях, а также отслеживать эволюцию размера диспергированной фазы. Реологические и диэлектрические методы также применялись для выявления разделения фаз при отверждении. Единственным преимуществом этих методов является их непосредственная связь с переработкой. Рис. 13.15 демонстрирует изменение различных вязкоупругих свойств смеси во время отверждения системы, образующей сплошную, обогащенную термопластом, фазу во время разделения фаз.

Экспериментальные результаты, демонстрирующие такой тип поведения, были получены для смесей ПФЭ–эпоксид [31, 41] и ПЭИ–эпоксид [57, 58]. При низких частотах и в начале реакции гомогенная смесь ведет себя как полуразбавленный полимерный раствор или как обычный полимерный расплав в зависимости от концен-



трации термопласта и молекулярного веса. Когда происходит разделение фаз, поведение богатой термопластом фазы ( $\beta$ ) доминирует, и  $\delta$  уменьшается, тогда как  $\eta^*$ ,  $G'$  и  $G''$  увеличиваются (рис. 13.15). Измерения с применением двух экспериментальных методов [57] показали, что эта точка совпадает с точкой помутнения, наблюдаемой в светорассеянии, но она появляется после точки помутнения, отмеченной в малоугловом рентгеновском рассеянии (количество термопласта  $\geq 30$  %вес.). После перехода жидкость–жидкость поведение системы усложняется тем фактом, что размеры, составы и конверсии обеих фаз изменяются.

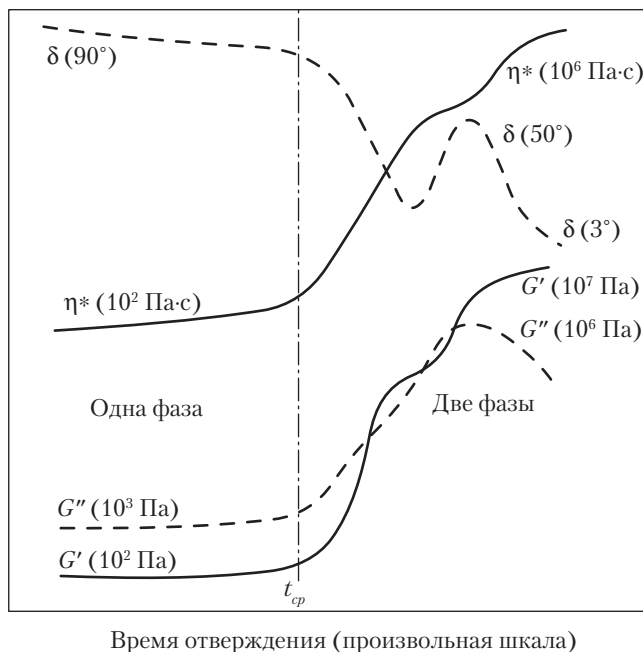


Рис. 13.15. Схема изменения различных вязкоупругих свойств при отверждении смеси реактопласт–термопласт с ~50 %вес. термопласта; температура отверждения  $T_c$  ниже  $T_g$  термопласта

По мере протекания реакции фаза будет приближаться к точке гелеобразования. Этот переход трудно заметить на экспериментальных кривых вязкоупругости, но его можно определить дополнительными классическими измерениями, такими как появление нерастворимой фракции в хорошем растворителе как для термореактивных олигомеров, так и для термопласта.

Температура стеклования фазы  $T_g(\alpha)$  возрастает по ходу реакции, и фаза  $\alpha$  может застекловаться. С другой стороны, по мере разделения фаз,  $\beta$ -фаза обогащается термопластом, так что  $T_g(\beta)$  возрастает, и  $\beta$ -фаза также переходит в стеклообразное состояние.

На рис. 13.16 схематически показана эволюция различных температур стеклования в зависимости от времени отверждения. (Шкала времени отверждения такая же, как на рис. 13.15.) Вначале однородная смесь проявляет единственную температуру  $T_g$ , которую можно рассчитать из  $T_g$  термопласта и переменной  $T_g(x)$  эпоксиаминного сополимера, воспользовавшись уравнениями Фокса [27] или Коучмена [28].

После прохождения точки помутнения можно измерить две температуры стеклования. Нижняя относится к фазе  $\alpha$ , обогащенной термореактопластом, а более высокая — к фазе  $\beta$ , обогащенной термопластом [58]. Как  $T_g(\alpha)$ , так и  $T_g(\beta)$  растут со временем отверждения. Когда  $T_g(\beta)$  достигает температуры отверждения  $T_c$ , наблюдается стеклование фазы  $\beta$ , а  $T_g(\beta)$  становится постоянной; ее величина лежит ниже  $T_g(\text{ТП})$ . Сравнивая эту схему с рис. 13.15 и 13.16, мы видим, что стеклование фазы  $\beta$  объясняет пик на кривой  $\delta$ , а также уменьшение  $G''$  и плато на кривых  $G'$  и  $\eta^*$ .

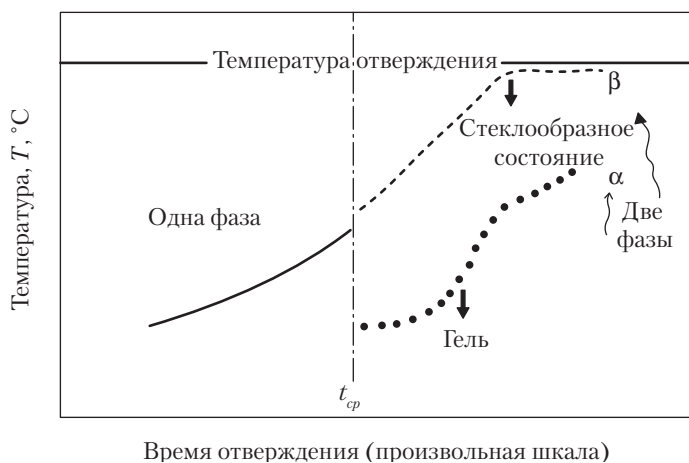


Рис. 13.16. Изменение  $T_g$  во время реакции, протекающей в смеси реактопласт–термопласт. Шкала времени отверждения и условия отверждения такие же, как на рис. 13.15

Наблюдаемые закономерности зависят от экспериментальных условий, главным образом от относительного положения  $T_c$  по отношению как к  $T_g(\text{ТР})$ , так и к  $T_g(\text{ТП}$  при  $x = 1$ ), а также от частоты, используемой при вязкоупругих измерениях. Такие же тенденции были обнаружены при микродиэлектрических измерениях [59].

Эти результаты можно поставить в соответствие с эволюцией морфологии, наблюдаемой методами просвечивающей и сканирующей электронной и оптической микроскопии. Например, для смеси 50/50 ПЭИ–эпоксид, для которой разделение фаз происходит по механизму нуклеации и роста, отверждение при определенной  $T_c$  обнаружило, что средний диаметр обогащенной эпоксином фазы  $\alpha$  рос очень быстро со временем отверждения, а затем стабилизировался перед гелеобразованием  $\alpha$ -фазы и стеклованием  $\beta$ -фазы [58].

## Г. Разделение фаз и скорость реакции

В случае нереакционноспособных термопластов, когда известны константы скорости чистых термореактивных систем, можно моделировать поведение смеси до момента разделения фаз. На рис. 13.17 схематически показаны обобщенные литературные данные [58, 60]. При низких концентрациях термопласта — как правило  $< 20$  %вес. — имеется хорошее согласие между экспериментальными данными и кривой, предсказанной на основании учета кинетики чистого реактопласта и влияния начального эффекта разбавления. Это означает, что уменьшение скорости отверждения возникает исключительно из-за эффекта разбавления. После разделения фаз экспериментальные точки не дают необходимой точности, чтобы выявить расхождение с теоретическим предсказанием из-за низкой объемной доли обогащенной термопластом  $\beta$ -фазы (в данном случае дисперсной фазы).

Однако, если концентрация термопласта достаточно велика, чтобы образовать сплошную фазу термопласта (обычно это  $> 30$  %вес.) совпадение между предсказанием, основанном на эффекте начального растворения, и экспериментальными точками наблюдается только в начале процесса разделения фаз. Наблюдаемое увеличение скорости отверждения объясняется увеличением его концентрации в фазе, которое не компенсируется уменьшением концентрации реактопласта, оставшегося в  $\beta$ -фазе. Расхождение между обеими кривыми увеличивается с увеличением количества термопласта [58].

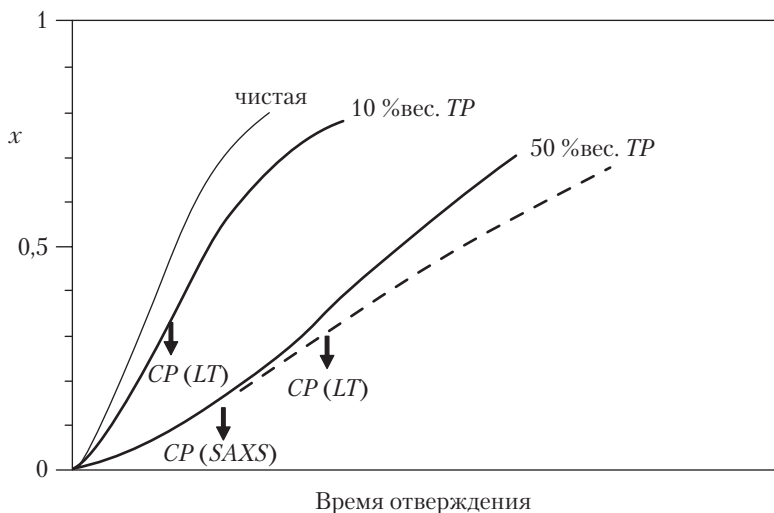


Рис. 13.17. Кинетические кривые отверждения для смесей термопласт (TP)–реактопласта (TS) с различными концентрациями TP; — экспериментальные кривые; --- моделирование по кинетике чистых систем и в предположении, что имеется только эффект растворения (CPC — кривая точек помутнения; LT — пропускание света; SAXS — малоугловое рентгеновское рассеяние)

## IV. Конечные свойства отвержденных смесей

### А. Ударопрочность

Ударопрочность смесей реактопласт–термопласт обычно выражается через критический коэффициент интенсивности напряжений  $K_{Ic}$  (МПа·м<sup>1/2</sup>) или через работу разрушения  $G_{Ic}$  (Дж·м<sup>-2</sup>). Традиционные методы определения ударопрочности описаны в главах 20 и 21. В этом разделе мы проанализируем случай, при котором смешение термопласта с реактопластом имеет целью увеличение ударопрочности собственно термореактивного полимера.

Прежде всего, мы рассмотрим добавление предварительно сформованных частиц термопласта в эпоксидную матрицу. На рис. 13.18 показанные экспериментальные результаты для *a* смеси полиамид-12–эпоксид [13] и *b* полиамид-6–эпокси-ангидридная смесь [14]. Можно видеть, что  $K_{Ic}$  монотонно растет по мере увеличения добавки термопласта. Однако эффект зависит от конкретной системы и ограничен максимальной концентрацией термопласта, которая обусловлена вязкостью исходной дисперсии. Этот способ позволяет вводить большие количества термопласта без риска обращения фаз.

Для смеси ПА-12–эпоксид распределение частиц термопласта по размерам лежало в области 1–10 мкм. Наблюдалась хорошая (физическая) адгезия между модификатором и матрицей [13], которая позволяла частицам пластически деформироваться и вытягиваться при деформации без преждевременной утраты связи. Это вело к большому увеличению ударной вязкости при умеренных концентрациях термопласта. (Механизмы повышения ударопрочности описаны в главе 26.)

В смеси ПА-6–эпокси-ангидрид средний размер частиц был 20 мкм [14]. Хотя адгезия была неплохая, все же увеличение ударной вязкости не было столь значительным, как в предыдущем случае. Введение частиц ПА-12 в систему эпокси-ангидрид вообще не улучшило ударопрочность из-за отсутствия адгезии к матрице.

Недостатком применения предварительно сформованных частиц является необходимость контроля стабильности дисперсии во время процесса и возможность возникновения неконтролируемого частичного растворения термопласта в неотвержденном реактопласте, приводящего к снижению конечной  $T_g$  термопласта [14].

Общая закономерность увеличения ударной вязкости в смесях реактопласт–термопласт, приготовленных реакционно-индуцированным фазовым разделением, показана на рис. 13.19. Экспериментальные точки, охватывающие весь диапазон составов, были получены для смесей ПФЭ–эпоксамин и ПЭИ–эпоксамин [30, 31]. Эпоксаминная система в обеих смесях была *DGEBA–MCDEA*. Заштрихованная часть показывает область концентраций, в которой проявляется морфология двух непрерывных фаз, или ей подобная. Было найдено, что  $K_{Ic}$  очень немного увеличивается в той области концентраций, в которой реактопласт является сплошной фазой, и более значительно увеличивается в области критических концентраций и достигает еще больших значений в области, в которой сплошной фазой становится термопласт. Большинство литературных данных относятся к начальной части кривой, показанной на рис. 13.19, и в целом согласуются с этой тенденцией.

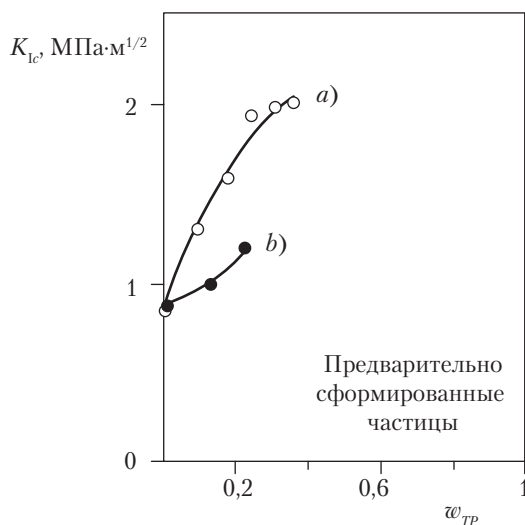


Рис. 13.18. Критическое значение коэффициент интенсивности напряжений как функция массовой доли термопласта для смеси, состоящей из диспергированных, предварительно сформованных частиц полиамида в эпоксидной смоле; *a* — смесь ПА-12–эпоксид; *b* — смесь ПА-6–эпокси-ангидрид

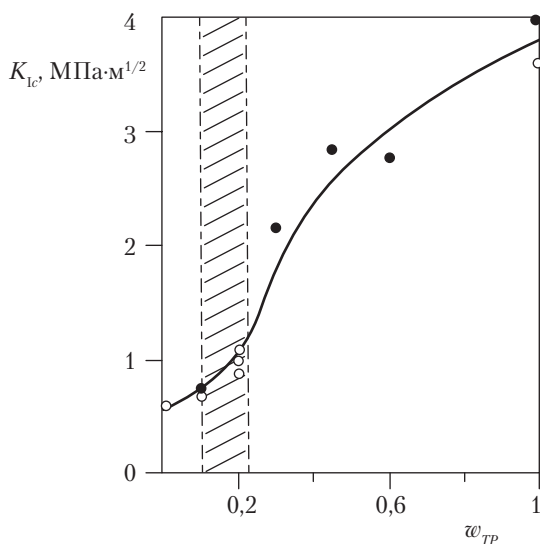


Рис. 13.19. Критический коэффициент интенсивности напряжений как функция массовой доли термопласта для смесей ПФЭ (●) и ПЭИ (○) с DGEBA–MCDEA, приготовленных реакционно-индуцированным разделением фаз. Заштрихованная часть представляет область, в которой возникает морфология двух непрерывных фаз или ей подобная

Что касается начальной части кривой, изображенной на рис. 13.19, некоторые авторы [64, 65] сообщали об отсутствии изменений или даже о снижении  $K_{Ic}$  при очень низких концентрациях термопласта (при которых разделение фаз не наблюдается). Это показывает, что однофазная микроструктура термопластов, растворенных в эпоксидном полимере, не дает никакого упрочняющего эффекта. В следующей области, характеризующей дисперсией обогащенных термопластом частиц в матрице реактопласта, всегда наблюдается относительно небольшое увеличение  $K_{Ic}$  при увеличении концентрации термопласта.

В области обращения фаз величины  $K_{Ic}$  возрастают до значений, характерных для чистого термопласта. Однако в промежуточной области (заштрихованная часть рис. 13.19), морфология сильно зависит от выбранного цикла отверждения и присутствия эмульгирующих агентов, о чем говорилось в разделе III.B. Соответствующие значения ударопрочности показывают идентичную зависимость от тех же переменных. Например, в табл. 13.5 [30] показаны смеси ПЭИ–*DGEBA*–*MCDEA*, содержащие 10 или 20 %вес. ПЭИ, предварительно отвержденные при различных  $T_c$ , с эмульгатором или без такового, подвергнутые доотверждению при 185 °C и обладающие морфологией и прочностными свойствами. Хотя эти результаты не идут вразрез с общей тенденцией, показанной на рис. 13.19, они дают объяснение необычному поведению, которое наблюдалось в некоторых смесях реактопласт–термопласт в диапазоне критических концентраций. В этом диапазоне ряд авторов наблюдали максимум  $K_{Ic}$  [34, 65, 66]. Присутствие этого максимума, по-видимому, характерно для систем, в которых начальные структуры обращенных фаз проявляют малую адгезию фаз, и, как следствие, низкие значения ударопрочности. В этих случаях морфология обеих непрерывных фаз обеспечивает лучшее сопротивление разрушению. При функционализации термопласта для создания химических связей с реактопластом максимум исчезает [66].

Оба типа смесей реактопласт–термопласт, то есть полученных либо предварительным формованием частиц, либо реакционно-индуцированным разделением фаз, требуют хорошей межфазной адгезии для повышения сопротивления разрушению. Адгезия может быть достигнута физическим либо химическим связыванием. В последнем случае различие температур стеклования обеих фаз могут быть существенными из-за более высокого коэффициента теплового расширения в высокоэластичном состоянии по сравнению со стеклообразным состоянием. Физическая адгезия выше, если диспергированная фаза стеклется раньше, чем сплошная фаза при охлаждении от температуры основного процесса. Очевидно, что адгезию можно улучшить посредством функционализации термопласта (как концов цепи, так и скелета). Введенные химические группы реагируют с неотвержденным реактопластом, образуя химические связи между фазами.

Следует принять во внимание, что в процессе приготовления функционализированного термопласта может происходить изменение молекулярно-массового распределения и/или изменение растворимости в реактопласте (например, возникать иная фазовая диаграмма). Эти факторы более существенны для конечных свойств отвержденных материалов, чем создание ковалентных связей между фазами.

Таблица 13.5. Морфология и прочностные свойства смесей ПЭИ–DGEBA–MCDEA, предварительно отвержденных при  $T_c$  и доотвержденных при 185 °С.

%ПЭИ	$T_c$ (°С)	Морфология	$K_{Ic}$ (МПа·м <sup>1/2</sup> )	$G_{Ic}$ (Дж·м <sup>-2</sup> )
20	80	Обращение фаз	0,87	220
20	135	Обе непрерывные	0,97	256
20	160	Обе непрерывные	1,11	362
10	135	Дисперсия термопласта	0,66	138
10 <sup>a</sup>	135	Обращение фаз	0,87	

<sup>a</sup> С 1 %вес. тройного блок-сополимера капролактон-диметилсилоксан-капролактон.

Другой подход к улучшению адгезии состоит во введении небольшого количества третьего компонента, который может растворяться в термопласте и одновременно образовывать химические связи с реактопластом. Поэтому этот третий компонент обычно располагается в граничных областях, улучшая адгезию. Один из примеров такого поведения приводил ВОО с сотр. [67]. Они добавили 5 вес. ч. CTBN (бутадиен-акрилонитрильный сополимер с концевой карбоксильной группой) в смесь ПСФ–эпоксиамин (DGEBA–DDS), которая имела типичную двухфазную морфологию при концентрациях ПСФ, близких к критической. Как показало исследование, проведенное с помощью сканирующей электронной микроскопии, CTBN улучшал адгезию между макроскопическими доменами, богатыми ПСФ, и сплошной эпоксидной матрицей — возможно, благодаря преимущественному растворению в обогащенной ПСФ фазе и одновременному образованию ковалентных связей с термореактивной матрицей посредством карбоксильно-эпоксидной реакции. Работа разрушения  $G_{Ic}$  увеличилась с 350 Дж·м<sup>-2</sup> для составов без CTBN до 700 Дж·м<sup>-2</sup> при добавлении CTBN.

Другой пример увеличения ударопрочности посредством добавления третьего компонента был представлен в работе, проведенной в INSA (Лион, Франция) [51, 68]. Одной из исследованных систем была смесь ПФЭ–эпоксиамин (DGEBA–MCDEA), модифицированная добавлением 1,5 %вес. тройного блок-сополимера стирол-этилен-бутен-стирол со средним эластомерным блоком, модифицированным привитым ангидридом малеиновой кислоты. Этот промышленный сополимер модифицировался реакцией ангидридных функциональных групп с избытком диамина. Полученный сополимер содержал полистирольные блоки, растворимые в ПФЭ, и свободная аминная группа могла реагировать с DGEBA. Таким образом, средний эластомерный блок должен был находиться в межфазном слое. Динамические механические спектры ( $\tan \delta$ ) смесей, содержащих 10 %вес. ПФЭ, как немодифицированные, так и модифицированные тройным блок-сополимером, показали, что в последнем случае возникает новый широкий пик  $\tan \delta$  с максимумом в области 80–85 °С, который был отнесен за счет возникающего относительно мягкого межфазного слоя [51]. Размер обогащенных ПФЭ диспергированных частиц уменьшился примерно от 2–5 мкм в немодифицированной системе до 0,2–0,5 мкм в модифицированной смеси. Величина  $K_{Ic}$  возросла с 0,68 МПа·м<sup>1/2</sup> для немодифицированной смеси до 1,01 МПа·м<sup>1/2</sup> — для модифицированной. ( $K_{Ic}$  чистой матри-

цы был  $0,60 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$ .) Подобная модификация была выполнена для смеси, содержащей 30 %вес. ПФЭ, что отвечает морфологии обращения фаз [31]. В этом случае количество добавленного тройного блок-сополимера было 5 %вес. Средний диаметр обогащенных реактопластом частиц уменьшился от 2,3 мкм (без сополимера) до 1,7 мкм (с 5 %вес. сополимера). Улучшенная адгезия частиц к матрице была зафиксирована на просвечивающих электронных микрофотографиях модифицированных смесей.  $K_{Ic}$  и  $G_{Ic}$  возросли, соответственно, с  $2,16 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$  и  $1,43 \text{ кДж} \cdot \text{м}^{-2}$  для немодифицированной смеси до  $2,78 \text{ МПа} \cdot \text{м}^{1/2}$  и  $2,36 \text{ кДж} \cdot \text{м}^{-2}$  для смеси, модифицированной тройным блок-сополимером.

## Б. Прочие свойства

Термопластичные полимеры применяются в смесях с ненасыщенными полиэфирами для улучшения качества поверхности литых деталей, компенсируя усадку реактопластов. В этом случае термопласт действует как добавка для снижения усадки. Одним из наиболее часто используемых для этой цели термопластов является поливинилацетат (ПВАц). Он растворяется в неотвержденных реактопластах, и происходит разделение фаз при полимеризации ненасыщенного полиэфира (посредством реакционно-индуцированного разделения фаз).

На рис. 13.20 показана шероховатость литой детали из ПВАц-полиэфирная смола в зависимости от содержания ПВАц [20]. Визуальный осмотр обнаруживает изменение от прозрачного до непрозрачного материала при содержании ПВАц выше 8 вес.%. Очевидно, что для выполнения требования по снижению усадки необходимо создавать морфологию обеих непрерывных фаз, которая возникает в присутствии критической концентрации ПВАц в исходном составе.

Обогащенная ПВАц фаза — механически слабая. Растягивающие напряжения, возникающие вследствие внутренних тепловых и усадочных деформаций в присутствии механических ограничений (например, в закрытой форме) вызывают кавитацию фазы ПВАц и, таким образом, ее расширение. Это расширение предотвращает усадку детали и ведет к хорошему воспроизведению поверхности формы. Этот механизм хорошо работает, когда обогащенная ПВАц фаза непрерывна во всей отлитой детали. Недостатком его является ухудшение механических свойств. В конкретном случае смеси, содержащей 13,2 %вес. ПВАц, модуль изгиба упал с 3,8 ГПа (значение для чистого ненасыщенного полиэфира) до 3,0 ГПа; прочность на изгиб уменьшилась со 110 до 65 МПа, а работа ударного разрушения составила две трети от таковой для чистого реактопласта [20].

Увеличение количества термопласта в смеси с реактопластом ведет к получению материалов, свойства которых варьируются от свойств чистого реактопласта до свойств чистого термопласта. Посредством увеличения количества термопласта может быть снижено поглощение воды, но стойкость к действию органических растворителей при этом уменьшается, особенно в случае морфологии с обращением фаз [69]. Функционализация термопласта улучшает стойкость смесей к растворителям. Для смесей ПЭС–эпоксиамин применение ПЭС с аминными концевыми группами позволяет получать материалы с великолепной стойкостью



к хлороформу. Погружение на 72 ч не приводило к каким-либо изменениям цвета или формы. Однако смеси с обращением фаз проявляли побеление после 30 дней инверсии; это побеление было отнесено за счет набухания фазы ПЭС, которое вызывало растрескивание [65]. Смеси, приготовленные с нефункционализированным ПЭС при концентрациях, отвечающих двум непрерывным фазам или обращению фаз, легко поддавались воздействию растворителя с последующим распадом материала. Напротив, смеси с небольшими концентрациями ПЭС, являющимися дисперсиями обогащенных термопластом частиц в термореактивной матрице, не испытывали влияния растворителя, и не наблюдалось ни побеления, ни растрескивания [65].

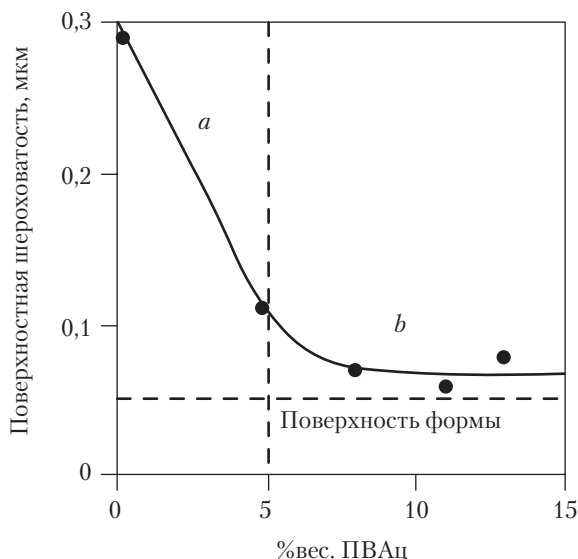


Рис. 13.20. Поверхностная шероховатость смеси ПВАц–полиэфирная смола, отлитой на контакте со специальной стеклянной поверхностью с шероховатостью 0,05 мкм; дисперсия частиц, обогащенных ПВАц, в матрице из термореактопласта

## V. Заключительные замечания

Введение термопластов в термореактивные композиции ведет к необходимости компенсации усадки, вызванной химической реакцией (например, для ненасыщенных полиэфиров, модифицированных ПВАц), или регулированию модуля и потока горячих расплавов препрегов для композитов, а также необходимости повышения ударной вязкости конечного материала (например, модифицированных ПЭС эпоксидных смол). Однако в последние годы были найдены новые применения для множества смесей реактопласт–термопласт.

Одним из недавним применений является введение одного из компонентов для облегчения переработки другого. Это применение фактически ведет к получению нового материала с улучшенными свойствами. Трудноперерабатываемые термопласты можно переработать, применяя подходящий реакционноспособный растворитель — то есть в виде смеси реактопласт–термопласт [22].

Микроволновая обработка некоторых реактопластов, например, цианат–эфиров, может быть облегчена смешением их с подходящим термопластичным полярным полимером. Можно ожидать, что эти приемы будут широко использоваться в будущем. Например, переработка новых кристаллических термопластов специальных промышленных семейств, таких как синдиотактический ПС, может проводиться с помощью реакционноспособных растворителей. Конкретные морфологии, получаемые при реакционно-индуцированном разделении фаз в присутствии волокон, могут использоваться для создания новых семейств композитов. Смеси реактопласт–термопласт также могут быть в дальнейшем использованы в таких применениях, как покрытия, термоплавкие клеи, многослойные материалы для упаковки, синтез пенных материалов и во множестве других применений.

Давние работы [70] по блок-сополимерам, растворенным в реакционноспособных растворителях, например, стироле, недавно были вновь использованы при применении эпоксидных олигомеров для синтеза нанокомпозитов типа эпоксидная смола–амфифильный блок-сополимер [71]. Переход «порядок–беспорядок» в блок-сополимерах происходит, как правило, при очень высоких температурах, а уменьшение этих температур путем использования реакционноспособных растворителей — также хорошая идея, которая может облегчить переработку таких материалов и придать им новые свойства.

Можно также предположить, что в будущем получат развитие другие важные свойства смесей реактопласт–термопласт. Введение неотвержденных реактопластов в термопласт открывает возможность получать поверхности, реагирующие с подложкой. Другим примером является возможность увеличения сопротивления ползучести термопласта с помощью введения в него частиц реактопласта. При таком смешении термопласта также можно контролировать и изменять проницаемость, поэтому можно ожидать появления на рынке новых, легко обрабатываемых мембранных материалов.

## VI. Литература

1. R.J.J. Williams, B.A. Rozenberg, and J.P. Pascault, *Adv. Polym. Sci.*, 128, 95 (1997).
2. C.B. Bucknall and I.K. Partridge, *Polymer*, 24, 639 (1983).
3. J.L. Hedrick, I. Yilgor, G.L. Wilkes, and J.E. McGrath, *Polym. Bull.*, 13, 201 (1985).
4. H. Jabloner, B.J. Swetlin, and S.G. Chu, U.S. Patent. 4,656,207 (1987).
5. S.G. Chu, B.J. Swetlin, and H. Jabloner, U.S. Patent 4,656,208 (1987).
6. R.S. Raghava, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 26, 65 (1988).
7. C.B. Bucknall and A.H. Gilbert, *Polymer*, 30, 213 (1989).
8. R.A. Pearson and A.F. Yee, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 63, 311 (1990).

9. M. Abbate, E. Martuscelli, P. Musto, G. Ragosta, and G. Scarinzi, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 32, 395 (1994).
10. V. Di Liello, E. Martuscelli, P. Musto, G. Ragosta, and G. Scarinzi, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 32, 409 (1994).
11. L. Jayle, C.B. Bucknall, I.K. Partridge, J.N. Hay, A. Fernyhough, and I. Nozue, *Polymer*, 37, 1897 (1996).
12. J. Kim and R.E. Robertson, *J. Mater. Sci.*, 27, 3000 (1992).
13. B.J. Cardwell and A.F. Yee, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 70, 254 (1994).
14. C. Girodet, E. Espuche, H. Sautereau, B. Chabert, R. Ganga, and E. Valot, *J. Mater. Sci.*, 31, 2997 (1996).
15. A.J. Kinloch, *Adhesion and Adhesives: Science and Technology*, Chapman Hall, London, 1987.
16. T.D. Chang and J.O. Brittain, *Polym. Eng. Sci.*, 22, 1228 (1982).
17. T.K. Chen and H.J. Shy, *Polymer*, 33, 1656 (1992).
18. R.A. Pearson, «Toughening Epoxy Resin Using Rigid Thermoplastic Particles: A Review», in *Toughened Plastics I: Science and Engineering*, C.K. Riew and A.J. Kinloch (eds.), Adv. Chem. Ser. 233, American Chemical Society, Washington, DC, 1993, p. 405.
19. C.B. Bucknall, I.K. Partridge, and M.J. Phillips, *Polymer*, 32, 636 (1991).
20. J.C. Lucas, J. Borrajo, and R.J.J. Williams, *Polymer*, 34, 1886 (1993).
21. R.B. Prime «Thermosets», in *Thermal Characterization of Polymeric Materials*, E.A. Turi (ed.), 2nd Ed., Academic Press, San Diego, 1997, p. 1379.
22. R.W. Venderbosch, H.E.H. Meijer, and P.J. Lemstra, *Polymer*, 35, 4349 (1994); P.J. Lemstra, J. Kurja, and H.E.H. Meijer, «Processing of Polymers Using Reactive Solvents», in *Materials Science and Technology*, R.W. Cahn, P. Haasen and E.J. Kramer (eds.), Vol. 18, *Processing of Polymers*, H.E.H. Meijer (ed.), Wiley-VCH-Weinheim, 1997, p. 513.
23. S.A. Srinivasan, S.S. Joardar, D. Kranbuehl, T.C. Ward, and J.E. McGrath, *J. Appl. Polym. Sci.*, 64, 179 (1997).
24. J.P. Flory, *J. Chem. Phys.*, 10, 51 (1942); M.L. Huggins, *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 43, 1 (1942).
25. K. Yamanaka and T. Inoue, *Polymer*, 30, 662 (1989).
26. C.C. Riccardi, J. Borrajo, R.J.J. Williams, E. Girard-Reydet, H. Sautereau, and J.P. Pascault, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 34, 349 (1996).
27. T.G. Fox, *Bull. Am. Phys. Soc.*, 1, 123 (1956).
28. P.R. Couchman, *Macromolecules*, 11, 1156 (1978).
29. C.B. Bucknall, C.M. Gomez, and I. Quintard, *Polymer*, 35, 353 (1994).
30. E. Girard-Reydet, V. Vicard, J.P. Pascault, and H. Sautereau, *J. Appl. Polym. Sci.*, 65, 2433 (1997).
31. S. Poncet, *Me'moire Diplome d'Ingenieur*, Conservatoire National des Arts et Metiers, Centre Regional Associe de Lyon, France, 1996.
32. E. Leroy and J.P. Pascault, unpublished results.
33. C.M. Gomez and C.B. Bucknall, *Polymer*, 34, 2111 (1993).
34. S. Zheng, J. Wang, Q. Guo, J. Wei, and J. Li, *Polymer*, 37, 4667 (1996).
35. P.A. Oyanguren, P.M. Frontini, R.J.J. Williams, E. Girard-Reydet, and J.P. Pascault, *Polymer*, 37, 3079 (1996).
36. J.G.P. Goossens, S. Rastogi, H.E.H. Meijer, and P.J. Lemstra, *Polymer*, 39, 6577 (1998).
37. D. Kranbuehl, private communication.

38. Z.Q. Cao, F. Mechin, and J.P. Pascault, «Determination and Use of Phase Diagrams for Rubber- or Thermoplastic-Modified Poly(cyanurate) Network», in *Toughened Plastics II: Novel Approaches in Science and Engineering*, C.K. Riew and A.J. Kinloch (eds.), Adv. Chem. Ser. 252, American Chemical Society, Washington, DC, 1996, p. 177.
39. B.S. Kim, T. Chiba, and T. Inoue, *Polymer*, 36, 67 (1995).
40. L. Bonnaud, A. Bonnet, C.C. Riccardi, J.P. Pascault, and H. Sautereau, in press, *Eur. Polym. J.*, (1999).
41. R.W. Venderbosch, H.E.H. Meijer, and P.J. Lemstra, *Polymer*, 36, 2903 (1995).
42. H. Fujiwara, B.S. Kim, and T. Inoue, *Polym. Eng. Sci.*, 36, 1541 (1996).
43. L. Suspene, D. Fourquier, and Y.S. Yang, *Polymer*, 32, 1593 (1991).
44. L.A. de Graaf, J. Beyer, and M. Moller, *J. Polym. Sci. Phys.*, 33, 1073 (1995).
45. C.C. Riccardi, J. Borrajo, and R.J.J. Williams, *Polymer*, 35, 5541 (1994).
46. E. Girard-Reydet, H. Sautereau, J.P. Pascault, P. Keates, P. Navard, G. Thollet, and G. Vigier, *Polymer*, 39, 2269 (1998); E. Girard-Reydet, «Phenomene de Separation de Phase Induit par une Reaction Chimique Dans des Melanges Thermoplastique/Polyepoxy. Controle des Morphologies et Proprietes», Ph.D. thesis, INSA de Lyon, France, 1996.
47. N. Clarke, T.C.B. McLeish, and S.D. Jenkins, *Macromolecules*, 28, 4650 (1995).
48. L. Pellan and B. Bloch, *Comptes-Rendus des 8emes Journees Nationales sur les Composites*, Paris, 1992, p. 161.
49. P.A. Oyanguren, P.M. Frontini, R.J.J. Williams, G. Vigier, and J.P. Pascault, *Polymer*, 37, 3087 (1996).
50. L.H. Peebles, *Molecular Weight Distributions in Polymers* Wiley, Interscience, New York, 1971.
51. E. Girard-Reydet, H. Sautereau, and J.P. Pascault, *Polymer*, 40, 1677 (1999).
52. R.A. Pearson and A.F. Yee, *J. Appl. Polym. Sci.*, 48, 1051 (1993).
53. R.W. Venderbosch, J.G.L. Nelissen, H.E.H. Meijer, and P.J. Lemstra, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 75, 73 (1993).
54. R.J. Varley, J.H. Hodgkin, D.G. Hawthorne, and G.P. Simon, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 35, 153 (1997).
55. R.J. Varley and J.H. Hodgkin, *Polymer*, 38, 1005 (1997).
56. D.J.P. Turmel and I.K. Partridge, *Comp. Sci. Technol.*, 57, 1001 (1997).
57. C. Vinh Tung, G. Lachenal, B. Chabert, and J.P. Pascault, «Rheological Monitoring of Phase Separation Induced by Chemical Reaction in Thermoplastic-Modified Epoxy», in *Toughened Plastics II: Novel Approaches in Science and Engineering*, C.K. Riew and A.J. Kinloch (eds.), Adv. Chem. Ser. 252, American Chemical Society, Washington, DC, 1996, p. 59.
58. A. Bonnet, J.P. Pascault, and H. Sautereau, in press, *Macromolecules*, (2000).
59. J. Mackinnon, S.D. Jenkins, P.T. McGrail, and R.A. P. I. Thrick, *Macromolecules*, 25, 3492 (1992).
60. E. Girard-Reydet, C.C. Riccardi, H. Sautereau, and J.P. Pascault, *Macromolecules*, 28, 7608 (1995).
61. J.P. Pascault, *Macromol. Chem. Symp.*, 122, 167 (1997).
62. B.G. Min, Z.H. Stachurski, and J.H. Hodgkin, *J. Appl. Polym. Sci.*, 50, 1511 (1993).
63. Z.Q. Cao, F. Mechin, and J.P. Pascault, *Polym. Int.*, 34, 541 (1994).
64. A.J. Kinloch, M.L. Yuen, and S.D. Jenkins, *J. Mater. Sci.*, 29, 3781 (1994).

65. T.H. Yoon, D.B. Priddy, Jr., G.D. Lyle, and J.E. McGrath, *Macromol. Symp.*, 98, 673 (1995).
66. P.T. McGrail and A.C. Street, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 64, 75 (1992).
67. E.M. Woo, L.D. Bravenec, and J.C. Seferis, *Polym. Eng. Sci.*, 34, 1664 (1994).
68. E. Girard-Reydet and J.P. Pascault, *French Patent, FR 2*, 739, 101-113 (1997).
69. G.S. Bennett, R.J. Farris, and S.A. Thompson, *Polymer*, 32, 1633 (1991).
70. G. Finaz, A. Skoulios, and C. Sadron, *C. R. Acad. Sci. Paris*, 253, 565 (1961).
71. M.A. Hillmeyer, P.M. Lipic, D.A. Hajduk, K. Almdal, and F.S. Bates, *J. Am. Chem. Soc.*, 119, 2749 (1997).

# 14. Химические реакции в смесях поликонденсационных полимеров: трансреакции, молекулярная и морфологическая характеристика

Габриэль Гренинкс, Марианна Саркисова и Сабу Томас

## I. Введение

Смешение полимеров в расплавленном состоянии является наиболее предпочтительным методом приготовления полимерных смесей. Смешение полимеров в расплаве подразумевает высокие температуры, при которых иногда могут проходить реакции в зависимости от химического строения компонентов смеси [1]. Этот метод часто называют «реакционным смешением». В последние годы был проявлен значительный интерес к химическим реакциям, протекающим в полимерных смесях, получаемых смешением в расплаве [2, 3]. Чтобы осуществлять эффективный контроль за этими реакциями, необходимо глубокое знание их природы и кинетики.

Важной группой химических реакций, происходящих при реакционном смешении, являются так называемые (транс)реакции обмена. Тип и эффективность этих реакций влияют на физические, оптические и механические свойства полученной системы. В случае кристаллизующихся смесевых систем процессы нуклеации, кристаллизации и плавления, как и морфология конечных кристаллических материалов, также могут испытывать влияние этого рода. Указанные реакции обмена представляют как промышленный, так и научный интерес, поскольку они важны для производства многих полиэфиров, например, полиалкилентерефталатов. Они также существенны для приготовления сополимеров на основе смесей с изменяющимися степенями стохастичности и составами. Блок-сополимеры, образованные в расплаве *in situ* в результате реакций обмена, могут играть роль агента, усиливающего совместимость. Этот вид технологии переработки сплавов имеет много преимуществ:

он дополняет полимеризацию, имеет высокую гибкость и вариативность, требует меньших капитальных вложений и меньше воздействует на окружающую среду.

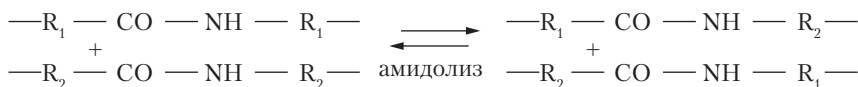
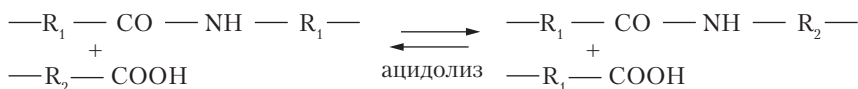
Основная цель этой главы — улучшить базовое понимание взаимосвязей между трансреакциями в полимерных смесях, изменениями в молекулярном строении, фазовом поведении и морфологии, а также поведении при кристаллизации и плавлении. Трансреакции, возникающие во взаиморастворимых и взаимонерастворимых системах, таких как полиамид–полиамид, полиэфир–полиэфир и полиамид–полиэфир, представлены и подробно обсуждены в разделе II. Различные методы изучения трансреакций рассмотрены в разделе III. Наконец, влияние трансреакций на кристаллизацию, морфологию кристаллов и плавление в кристаллизующихся смесевых системах обсуждается в разделе IV.

## II. Трансреакции во взаиморастворимых и взаимонерастворимых полимерных смесях

Трансреакции в смесях, основанных на конденсационных полимерах, сильно зависят от начальной взаиморастворимости и от условий смешения. Число реакций обмена во взаимонерастворимых смесевых системах весьма ограничено из-за малости реакционного объема на границе между отдельными фазами. С другой стороны, во взаиморастворимых смесях общее число реакций намного больше из-за близости полимерных цепей компонентов. Условия переработки, такие как температура смешения, интенсивность и продолжительность смешения и присутствие катализатора или ингибитора значительно влияют на трансреакции в конденсационных полимерах.

### A. Смеси полиамид–полиамид

Реакции обмена, имеющие место в смесях полиамид–полиамид, которые обычно называют «реакциями переамидирования», мало описаны в литературе. Упоминается три возможные реакции между цепями полиамидов: аминолиз, ацидолиз и амидолиз [3]. Эти реакции можно записать следующим образом:







Реакции переамидирования в смеси полиамид–полиамид могут оказывать сильное влияние на молекулярное и морфологическое строение смесей и на их свойства. В результате трансреакционных процессов смеси сначала трансформируются в блок-сополимеры и, возможно, в статистические сополимеры, как показано на рис. 14.1. Степень этой стохастичности зависит от таких факторов, как химическая структура компонентов смеси, состав смеси, условия протекания реакции и присутствие каталитических соединений. В целом при переамидировании реакции улучшают совместимость компонентов взаимонерастворимой смеси. Часто сообщалось, что два различных перехода в стеклообразное состояние у компонентов взаимонерастворимой смеси сближаются в общий переход в стеклообразное состояние при увеличении времени реакции [2]. Такое превращение смесей из полностью взаимонерастворимых в полностью взаиморастворимые через частичную взаиморастворимость в результате трансреакций хорошо описано в литературе.

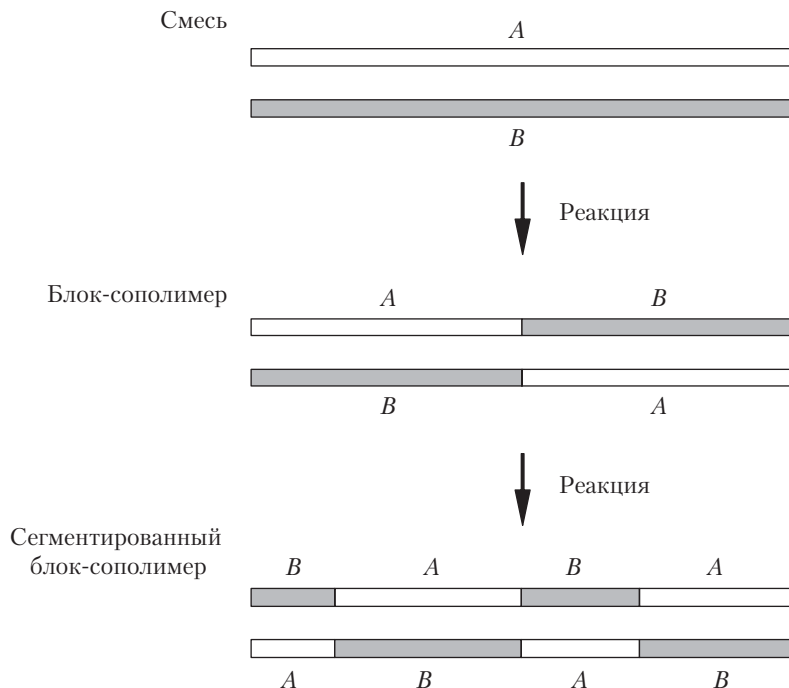


Рис. 14.1. Схематическое представление изменений в молекулярном строении в результате трансреакционных процессов в смесях на основе конденсационных полимеров [8]

Подробные исследования влияния условий переработки расплава на процесс переамидирования проводились Гренинском с сотр. [8–10] на смесях полиамид-4,6–полиамид-61 (продукт конденсации изофталевой кислоты с 1,6-гександиамин). Был сделан вывод о том, что во взаиморастворимой смеси полиамид–полиамид немедленно после смешения полиамидов на молекулярном уровне, далее процесс пе-

реамидирования более не нарушается интенсивным смешением. Эти авторы также исследовали влияние времени и температуры экструдирования на реакции переамидирования. Их результаты показывают, что процесс переамидирования происходит очень быстро в течение начального периода смешения в расплаве, но замедляется при большом времени экструдирования. Высокая температура экструдирования усиливает процесс переамидирования. Определенный уровень переамидирования можно достичь либо экструдированием смеси при высокой температуре в течение короткого времени, либо длительным экструдированием при умеренных температурах. В том, что касается взаимонерастворимой смеси полиамид–полиамид, можно ожидать, что степень переамидирования будет испытывать влияние интенсивности смешения, поскольку в зависимости от интенсивности смешения могут изменяться граничные области между фазами.

Взаиморастворимость, фазовое поведение и взаимодействия в смесях поли-м-силоладипинамид (*MXD6*) с рядом алифатических полиамидов, таких как ПА-6, ПА-6,6, ПА-6,9, ПА-6,10, ПА-6,12 и ПА-12,12, изучались Такедой и Полом [11, 12]. Смеси ПА-6 с *MXD6*, приготовленные экструзией при 260 °С, имели две температуры стеклования и были непрозрачными, тогда как такие же приготовленные смеси при 290 °С давали прозрачные расплавы и материалы с единственной температурой стеклования. Переход в стеклообразное состояние этих смесей проиллюстрирован на рис. 14.2. Как было показано, эта фазовая гомогенизация является результатом реакций обмена. Рис. 14.3 демонстрирует влияние температуры и времени отжига на поведение температуры стеклования смесей 50/50 ПА-6–*MXD6*. На начальных стадиях отжига имеется две температуры стеклования. По мере развития отжига температуры стеклования смещаются навстречу друг другу и сливаются в единственный широкий переход [11].

Результаты изучения смесей *MXD6* с рядом алифатических полиамидов, таких как ПА-6,6, ПА-6,9, ПА-6,10, ПА-6,12 и ПА-12,12, показали, что смеси взаимонерастворимы и, следовательно, непрозрачны на начальном этапе смешения в расплаве, однако эти смеси становятся прозрачными после продолжения смешения [12]. Было найдено, что время, необходимое для реакционно-индуцированной гомогенизации, увеличивается с увеличением отношения  $\text{CH}_2$  к  $\text{NHCO}$  в алифатическом полиамиде. Изменения термограмм ДСК смеси 50/50 *MXD6*–алифатический полиамид при увеличении времени смешения показаны на рис. 14.4. Вначале термограммы ДСК показывают две температуры  $T_g$ , которые сближаются друг с другом при увеличении времени смешения, пока, наконец, не проявляется единственная  $T_g$ . При этом смеси становятся прозрачными.

Реакции переамидирования в случае смесей ПА-6–ПА-4, -6 зависят от времени и температуры смешения, и степени контакта отдельных компонентов друг с другом [13]. Смеси ПА-6 с ПА-4, -6 вначале взаимонерастворимы и их фазы разделены. Отжиг смеси 50/50 ПА-6–ПА-4, -6 при температуре 310 °С в течение четырех минут приводит образованию однородной, смешанной, аморфной фазы. Поведение  $T_g$  показывает, что трансреакции протекают очень быстро при высоких температурах (например, 310 °С), и весьма вероятно, что смешение в расплаве этих полимеров приведет к однородной смеси с единственной температурой стеклования.

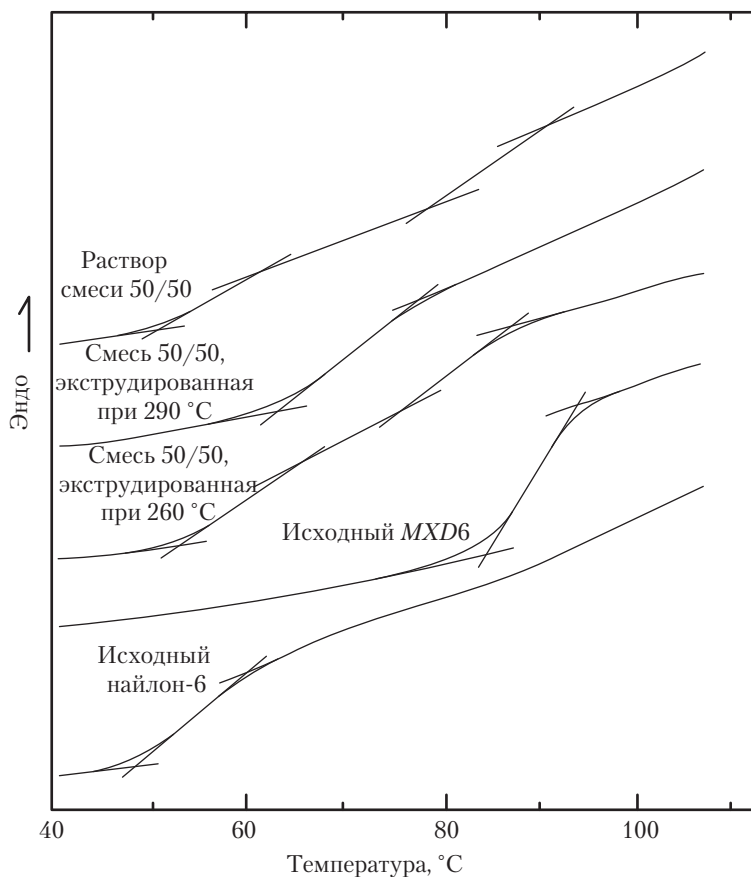


Рис. 14.2. Термограммы ДСК, показывающие температуры стеклования для смесей 50/50 ПА-6–MXD6 [11]

## Б. Смесии полиэфир–полиэфир

Поскольку полиэфиры легко перезетерифицируются вблизи или выше их точки плавления, между компонентами обычно происходят реакции обмена [2, 3]. Это заключение сделано на основе исследований смесей обычного (протонированного) ПЭТ с дейтерированным ПЭТ с помощью малоуглового рассеяния нейтронов (МУРН). Метод МУРН основан на различии длин когерентного рассеяния между звеньями цепи с водородом и дейтерием. Этот результат показывает, что эфирный обмен быстро протекает в расплаве выше  $T_m$ , но медленно течет ниже температуры, равной  $(T_m - 15) ^\circ\text{C}$ ; вначале образуется блок-сополимер, состоящий из меченных дейтерием и немеченных сегментов ПЭТ [14].

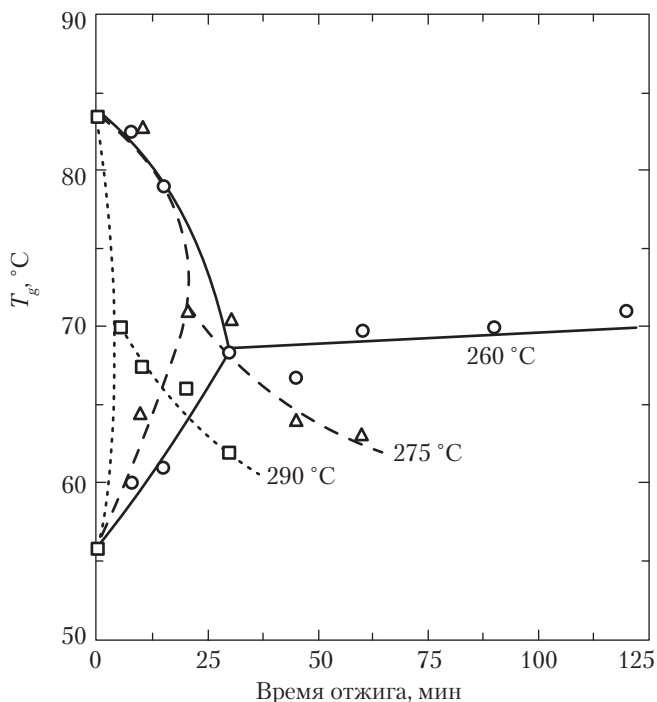


Рис. 14.3. Временное изменение  $T_g$  смеси 50/50 ПА-6–MXD6 при отжиге при температуре 260, 275 и 290 °C [11]

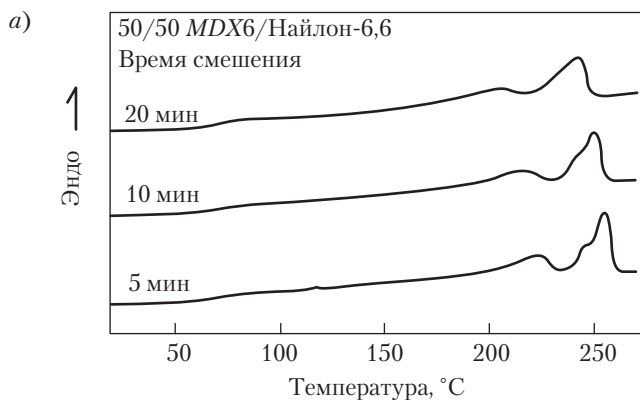


Рис. 14.4. Термограммы ДСК для смесей 50/50 MXD6 с *a* — ПА-6,6; *b* — ПА-6,9; *c* — ПА-6,12, *d* — ПА-6,10; *e* — ПА-12,12 в зависимости от времени смешения в расплаве в смеси-теле Брабендера при 290 °C и 60 об/мин [12]

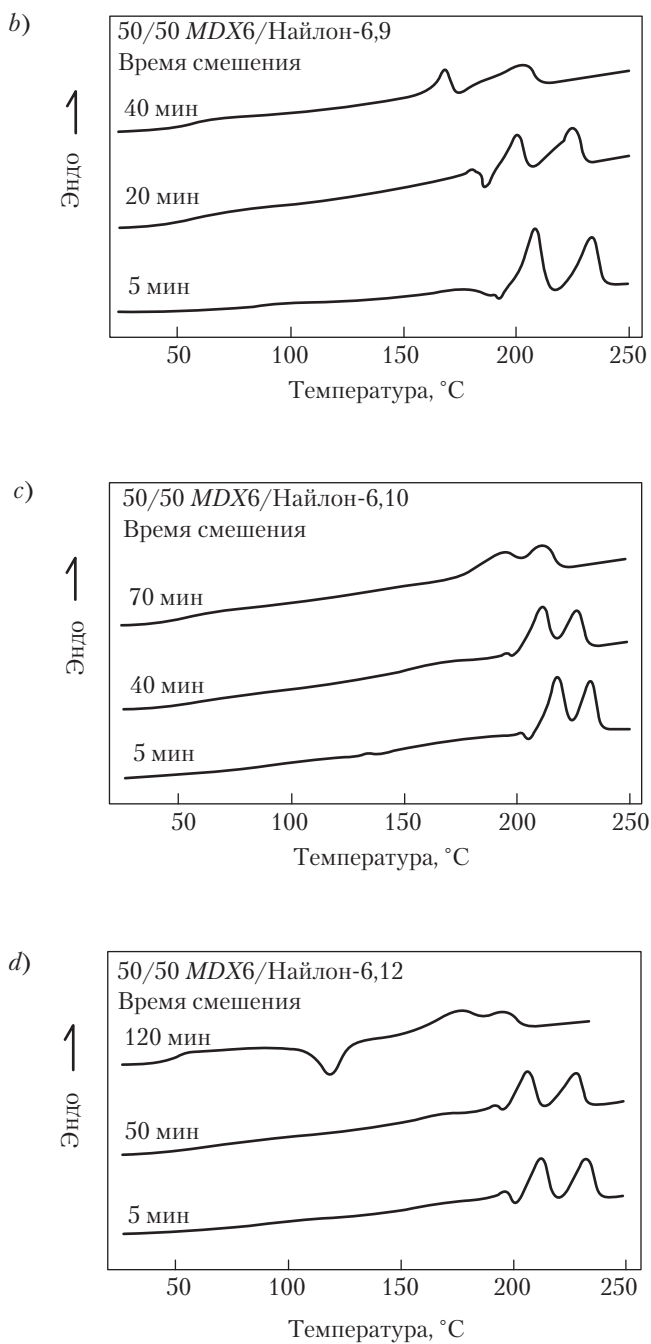
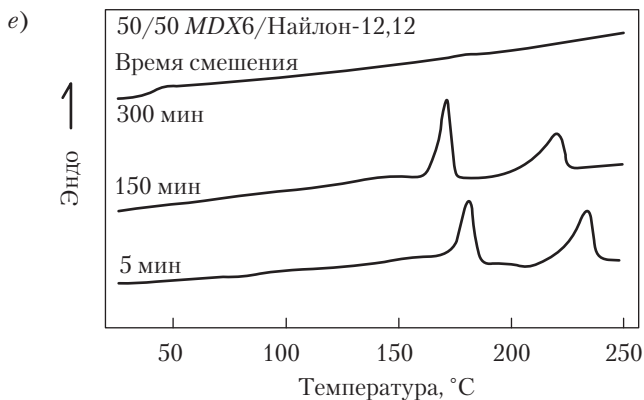
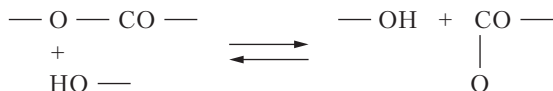


Рис. 14.4, продолжение



Окончание рис. 14.4

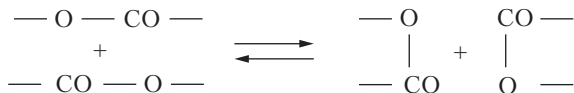
Котляр сделал обзор межцепных реакций в конденсационных полимерах, полиэфирах и полиамидах [3]. Обсуждалась статистика трех различных реакций обмена, в которых цепи имели гидроксильные или карбоксильные концевые группы. Это реакции межмолекулярного *алкоголиза*:



межмолекулярного *ацидолиза*:



и *переэтерификации*:



Переэтерификация в смесях полиэфир–полиэфир сильно зависит от начального состояния взаиморастворимости и условий смешения, в том числе температуры и длительности перемешивания, способа приготовления, соотношения вязкостей и присутствия катализаторов или ингибиторов [15–18]. Портер с сотр. суммировали данные по термическому и механическому поведению бинарных полиэфирных смесей в кристаллическом, жидкокристаллическом и аморфном состояниях [2].

В течение двух последних десятилетий большое внимание привлекали смеси поликарбоната (ПК) с полиалкилентерефталатами. Влияние смешения в расплаве на свойства этих смесей интенсивно изучались. Однако при этом намного меньше внимания уделялось пониманию реакций, протекающих во время смешения в расплаве.

В первых исследованиях смесей ПК–ПЭТ сообщалось о единственной температуре стеклования в смесях, содержащих не менее 60–70 %вес. ПЭТ, тогда как в составах с более низким содержанием ПЭТ наблюдалось два перехода в стеклообразное состояние [19, 20]. Эти данные интерпретировались как свидетельство полной взаиморастворимости богатых ПЭТ смесей в аморфном состоянии; обогащенные ПК смеси распадались на две аморфные фазы, которые явно содержали оба полимера. Также высказывалось предположение, что реакции обмена между эфирными и карбонатными группами при смешении в расплаве в смесителе Брабендера при температуре 290–300 °С были очень вялыми или полностью отсутствовали.

Трансреакции при смешении в расплаве ПК с ПЭТ были обнаружены еще в 1985 г. [21], и роль различных реакций впоследствии подробно исследовалась [22–26]. Для изучения стимулированных химических изменений применялись различные экспериментальные методы, в том числе  $^1\text{H}$ -ЯМР,  $^{13}\text{C}$ -ЯМР, ИК-Фурье спектроскопия, ДСК и ДМТА. Был сделан вывод о том, что основной реакцией является реакция прямого обмена эфир-карбонат, но она проходит медленнее, чем в смесях ПК–ПБТ из-за иной природы катализаторов, используемых в синтезе полиэфиров [23, 24]. Кроме того, сообщалось, что некоторые другие реакции, следующие за реакцией обмена, также могут иметь место — например, деструкция алкилкарбоната. С помощью сочетания прямого пиролиза и масс-спектрометрии Монтодо с сотр. [27] наблюдали образование продуктов деструкции, таких как диоксид углерода, циклический этиленкарбонат и циклический димер в температурном диапазоне, типичном для смешения в расплаве.

В работах [26, 27] исследовалось значение побочных реакций, таких как выход  $\text{CO}_2$  и этиленкарбоната, для контроля химического строения материалов, образующихся после смешения в расплаве. На роль катализатора в определении скоростей трансреакций впервые было указано в 1985 г. [21]; позже этот вывод был подтвержден Портером с сотр., которые сравнивали результаты, полученные в присутствии и в отсутствие остаточного катализатора, и пришли к выводу, что в отсутствие катализатора эфирные реакции обмена не происходят [28, 29]. Каталитическая активность в отношении реакций обмена в смесях ПК–ПЭТ сравнивалась для различных редкоземельных соединений и для катализаторов на основе титана- и кальция/сурьмы [30]. Титановые соединения показали более высокую каталитическую активность, однако лантаноидные катализаторы позволяли проще управлять длиной блоков в блоксополимерах ПК–ПЭТ, образованных реакциями обмена при смешении в расплаве, и в то же время эти катализаторы не стимулировали побочные реакции, которые имели место в присутствии катализаторов на основе титана- и кальция/сурьмы.

Для смесей ПК–ПБТ сообщалось, что после смешения в расплаве ПК с ПБТ в смесителе Брабендера при 250 °С в течение 10 мин, и литья под давлением пробных образцов при той же самой температуре в течение 3 мин, смеси проявляли две температуры стеклования, несколько отклоняющиеся от значений, наблюдаемых для чистых полимеров [31]. Авторы пришли к выводу, что в смесях ПК–ПБТ произошло разделение фаз с частичной взаиморастворимостью в аморфных фазах, однако химические реакции, которые могли бы иметь место во время смешения в расплаве, не упоминались.

О важности реакций обмена во время смешения ПК с ПБТ при высоких температурах первыми упоминали Дево с сотр. [32–35], которые изучали механизм обменных реакций на модельных соединениях с применением спектроскопических методов и проводили кинетические исследования этих реакций. Они пришли к выводу, что наиболее вероятным механизмом являются прямые, обратимые реакции обмена эфир–эфир, катализируемые остатками титана, присутствующими в промышленном ПБТ. Позже исследовалась промышленная смесь ПК–ПБТ; было сделано заключение о том, что микроструктура смеси чувствительна к условиям переработки из-за непрерывной переэтерификации [36].

Исследуя смеси ПК–ПБТ с помощью прямого пиролиза и масс-спектрометрии, Монтодо с сотр. [27] обнаружили, что образование циклического бутиленкарбоната изменяется по ряду циклических соединений, содержащих мономерные единицы ПК и ПБТ в различных соотношениях. Сейчас надежно установлено, что при смешении полиэфиров с ПК в расплаве при высоких температурах могут протекать различные реакции. Главным начальным эффектом этих реакций является образование блок-сополимеров полиэфир–ПК на границе между фазами полиэфир и ПК. Эти полимеры улучшают локальную взаиморастворимость, что обеспечивает дальнейший контакт между полиэфиром и ПК. Количество образуемого блок-сополимера постепенно увеличивается, тогда как средняя длина сегментов полиэфира и ПК уменьшается. Побочные реакции, такие как образование циклических карбонатов через внутримолекулярный обмен и освобождение диоксида углерода из составных единиц ароматических-алифатических карбонатов, могут идти параллельно с образованием блок-сополимеров. Химическое строение сополимеров, образующихся при реакционном смешении, зависит от относительной скорости этих реакций, которая, в свою очередь, зависит от типа катализатора.

Алкоголяты титана являются наиболее эффективными катализаторами для реакций обмена в случае систем ПК–полиалкилентерефталат. Высокую каталитическую активность можно использовать для удаления из смеси этиленкарбоната, сдвигая в сторону ароматики состав конечного полимерного материала. Быстрая обменная реакция в присутствии этих катализаторов может затруднить контроль химического строения, когда желательна низкая степень обмена (например, при большом молекулярном весе блоков). В этом случае, или когда необходимо обеспечить низкий уровень побочных реакций, более подходящими будут другие катализаторы, такие как некоторые производные лантаноидов. Добавление эффективного ингибитора катализатора может затормозить обменные реакции и обеспечить физическое смешение непрореагировавших полимеров.

Было найдено, что фосфорные соединения обладают ингибирующим влиянием на реакции переэтерификации, катализируемые тетрабутилтитанатом [37]. Происходит комплексообразование титаната фосфорными соединениями, и таким путем несколько снижается скорость реакций обмена.

Таким образом, правильный выбор условий реакции (то есть соотношения полимеров, типа и концентрации катализатора, времени реакции, типа смесительной аппаратуры, ингибиторов катализатора и т. д.) дает нам возможность контролировать эволюцию химического строения и готовить множество полимерных материа-



лов с широким диапазоном свойств из одной и той же пары исходных полимеров. Можно получать продукты, начиная от простых смесей исходных полимеров и до полимерных материалов, морфология и свойства которых постепенно изменяются от таковых в непрореагировавших смесях до свойств и морфологий, характерных для статистических сополимеров того же самого состава, плюс имеется дополнительная возможность увеличения содержания ароматики путем удаления циклических карбонатов из смеси ПК–ПБТ во время смешения в расплаве.

Исследования смесей полиарилата (ПАр) с ПЭТ показали, что тепловая обработка при 280 °C вызывает переэтерификацию [38]. Эта переэтерификация происходит вследствие резких изменений температур  $T_g$ ,  $T_c$  и  $T_m$  ПЭТ в смесях при увеличении времени отжига. Было предположено, что при 280 °C формирование стохастичности изначально образованных сополимеров начинается примерно через 10 мин, а завершается через 10 ч [2, 38]. Энергия активации реакции обмена эфиров была определена для смеси ПАр–ПЭТ, равной 154,9 кДж/моль [39]. По мере увеличения продолжительности реакции накапливаются изменения в растворимости смесей и в спектрах ИК-Фурье спектроскопии [23, 37]. В смесях, содержащих более 30 %вес. ПЭТ отжиг при 297 °C вызывает непрерывный обмен эфиров. Образцы с содержанием 10 и 20 %вес. ПЭТ требовали менее жестких условий обработки, и обнаруживали единственную температуру  $T_g$  и отсутствие кристалличности ПЭТ.

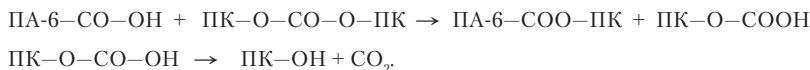
Было установлено, что реакции обмена сильно зависят от степени взаиморастворимости компонентов смеси [2]. По этой причине представляет особый интерес исследование реакций обмена в типичной взаиморастворимой смеси полимеров, такой как смесь ПАр–ПБТ. Эта смесевая система была исследована до и после переэтерификации с помощью термического динамического механического анализа в целях определения кристалличности и фазового поведения [38]. Когда смесь ПАр–ПБТ выдерживалась при 250 °C в течение 16 ч, происходила переэтерификация. Наблюдалось заметное снижение точки плавления и уменьшение кристалличности ПБТ при увеличении содержания ПАр. Эти результаты подтверждают наличие реакций обмена в этой системе, которые ведут к формированию блок-сополимера, а затем и статистического сополимера.

Реакция переэтерификации между ПБТ и ПАр изучалась также в связи с перегруппировкой составных единиц в конденсационных сополимерах [40]. Авторы рассмотрели случай реакции обмена во взаиморастворимой системе ПАр–ПБТ, которая может испытывать перегруппировку при весьма низкой температуре (140 °C). Были определены протяженности последовательностей, а также степень стохастичности в системе сополимеров ПАр–ПБТ [41].

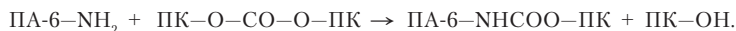
Возможность трансреакций полиэтиленнафталата (ПЭН) с ПК, ПЭТ, ПБТ и полиэтиленизонафталатом в системах, содержащих жидкокристаллические полиэфиры, изучал Гуо [42]. Используя спектроскопию ЯМР, он показал, что переэтерификация происходит во всех исследованных системах, за исключением систем, содержащих жидкокристаллические полиэфиры. Эти реакции способствовали улучшению взаиморастворимости компонентов [43, 44]. Было найдено, что температура отжига влияет на реакцию переэтерификации, но отнюдь не на состав смеси.

## В. Смеси полиамид–полиэфир

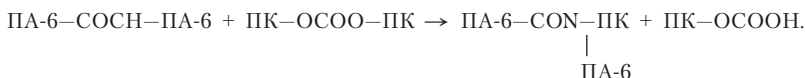
Все исследования реакций обмена в смесях полиамид–полиэфир показывают, что для возникновения трансреакций необходима продолжительная экспозиция при высоких температурах [45–49]. Возможными реакциями обмена в смесях полиамид–полиэфир являются ацидолиз, аминоллиз и амидолиз [47, 48]. Реакция ацидолиза имеет вид:



Реакция аминоллиза:



Реакция амидолиза:



Было найдено, что амидолиз менее вероятен и имеет замедленную кинетику по сравнению с ацидолизом и аминоллизом.

Взаиморастворимость и реакции обмена в смесях ПА-6–ПК, приготовленных смешением в расплаве, изучались с помощью анализа кривых крутящий момент–время, калориметрического анализа и измерений растворимости [45]. Результаты свидетельствуют, что смеси частично взаиморастворимы и имеют место реакции обмена. Временная зависимость крутящего момента исследовалась при 250 и 240 °С для смесей ПА-6–ПК различных составов. Крутящий момент сначала уменьшается со временем, а затем остается примерно постоянным. Уменьшение момента происходит из-за роста температуры со временем. Непрореагировавшие смеси и гомополимеры демонстрируют почти неизменный крутящий момент. Интересно, что в прореагировавших смесях можно наблюдать увеличение крутящего момента. Большие вариации крутящего момента и результаты измерений растворимости указывают на образование сшитой системы. Также была исследована эволюция термических переходов в смеси 50/50 ПА-6–ПК при смешении в расплаве. Следует отметить, что две температуры  $T_g$  смеси проявляют тенденцию к сближению друг с другом при увеличении времени смешения; по-видимому, это указывает на постепенную гомогенизацию смеси. С другой стороны, точка плавления ПА-6 в смеси медленно уменьшается при увеличении времени смешения; это может быть связано с уменьшением длины кристаллизующихся сегментов цепей ПА-6 по мере протекания реакции. В богатых ПА-6 смесях (например, смесях 75/25 ПА-6–ПК), межцепные реакции, как было обнаружено, протекают быстрее, а две температуры  $T_g$  быстрее сближаются.

С помощью трансреакций можно улучшить многие свойства материалов. Реологию расплавов и механические свойства смесей ПА-66 и ПЭТ изучал Утрацкий с сотр. [50, 51]. Они нашли, что смеси ПА-66–ПЭТ хрупко разрушаются при испытаниях как на растяжение, так и на ударную прочность из-за слабой межфазной адгезии. Поэтому для улучшения механических свойств этих смесей Пиллон и Утра-

ки [46] осуществляли в смеси реакции обмена эфир–амид. Смешение производилось в смесителе Брабендера или в двухшнековом экструдере. Было показано методами  $^1\text{H}$ - и  $^{13}\text{C}$ -ЯМР спектроскопий, что п-толуолсульфокислота является эффективным катализатором для обменной реакции эфир–амид в смесях ПА-66–ПЭТ.

### III. Молекулярные характеристики трансреакций

В результате трансреакций физические и химические свойства и морфология исходных смесевых систем испытывает драматические изменения. Фактически, составляющие системы изменяются из-за образования новых полимерных компонентов. В течение многих лет для изучения этих изменений применялись различные экспериментальные методы. Среди них определение растворимости, инфракрасная спектроскопия, спектроскопия ЯМР, термический анализ (например, ДСК, ДМТА) градиентная элюентная хроматография (ГЭХ).

#### А. Растворимость

Первым шагом при установлении наличия реакций обмена в смесевых системах может быть определение растворимости. Дево, Годар и Мерсье [52] изучали реакции переэтерификации между ПК и ПБТ путем измерения растворимости. При коротких временах реакции растворимость сополимера в метиленхлориде (хороший растворитель для ПК) резко падает, тогда как при более продолжительной реакции получается полностью растворимый продукт. Был сделан вывод о том, что между ПК и ПБТ имеет место переэтерификация, которая за короткое время ведет к образованию блок-сополимера с низкой растворимостью. При увеличении времени реакции длины блоков в сополимере продолжают уменьшаться, и получается полностью растворимый продукт.

#### Б. Инфракрасная спектроскопия

Инфракрасная (ИК) спектроскопия является наиболее распространенным методом, применяемым для исследования трансреакций. ИК-спектры специфичны для каждой молекулы, и поэтому они отражают химическое строение, концентрацию групп компонентов и действующие между ними внутримолекулярные силы.

Взаиморастворимость и переэтерификация в смесях ПК–ПЭТ изучал с помощью ИК спектроскопии Судзуки с сотр. [53]. На рис. 14.5 показаны ИК-Фурье-спектры высаженных из раствора пленок ПК, ПЭТ и смеси 50/50 ПК–ПЭТ до и после обработки в расплаве. Относительные количества ароматических карбонатных триад в аморфном состоянии (полоса  $1775\text{ см}^{-1}$ ) для всех терефталатных единиц (полоса  $727\text{ см}^{-1}$ ) и ароматических сложноэфирных диад (полоса  $1070\text{ см}^{-1}$ ) для всех терефталатных единиц представлены отношениями поглощений полос  $A_{1775}/A_{727}$  и  $A_{1070}/A_{727}$ , соответственно. На рис. 14.6 показаны временные изменения нормализованных отношений поглощения для смесей ПК–ПЭТ различных составов. Отно-

шение  $A_{1775}/A_{727}$  отражает степень как переэтерификации, так и деструкции карбонатов. Пик  $1775\text{ см}^{-1}$  ароматических карбонатов в аморфном состоянии уменьшается, а плечо, относящееся к ароматическим карбонатам в кристаллическом состоянии, появляется на частоте  $1768\text{ см}^{-1}$  и увеличивается с увеличением кристалличности. Поэтому отношение  $A_{1775}/A_{727}$  также отражает кристалличность высаженных из раствора пленок. В спектрах смесей ПК–ПЭТ с весовыми отношениями 90/10, 80/20 и 50/50 отношение  $A_{1775}/A_{727}$  немного увеличивается с уменьшением кристалличности в высаженных из раствора пленках, приготовленных из образцов, переработанных в расплаве.

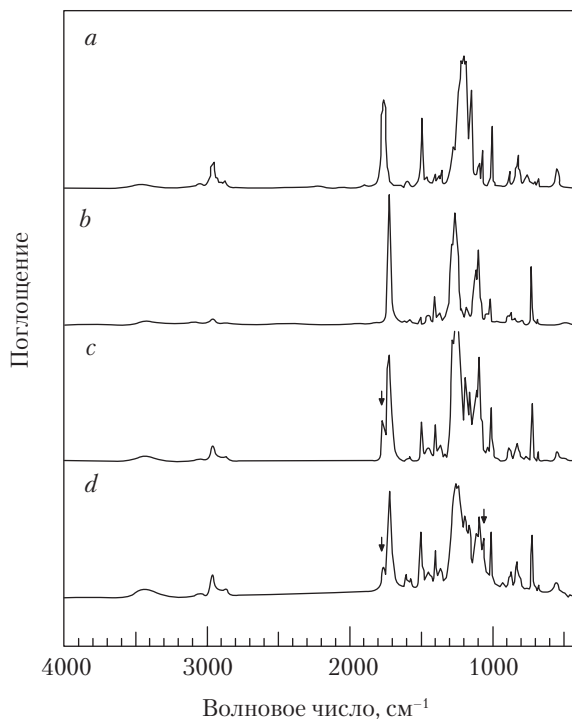


Рис. 14.5. ИК-Фурье спектры: *a* – ПК; *b* – ПЭТ; *c* – ПК–ПЭТ = 50/50 перед обработкой в расплаве; *d* – ПК–ПЭТ = 50/50 после 3890 мин при  $270\text{ °C}$  [53]

ИК-спектроскопия применялась также для изучения трансреакций в смесях 50/50 ПК–ПБТ при изменении их продолжительности при температуре  $243,5\text{ °C}$  (рис. 14.7) [33]. Как видно на этом рисунке, блоки ПК (полоса  $\text{C}=\text{O}$  на  $1780\text{ см}^{-1}$ ) появляются в нерастворимой фракции, а последовательности ПБТ (полоса валентных колебаний  $\text{C}=\text{O}$  на  $1720\text{ см}^{-1}$ ) имеются в нерастворимой фракции. При большей продолжительности реакции (30 мин при  $243,5\text{ °C}$ ) появляются новые инфракрасные

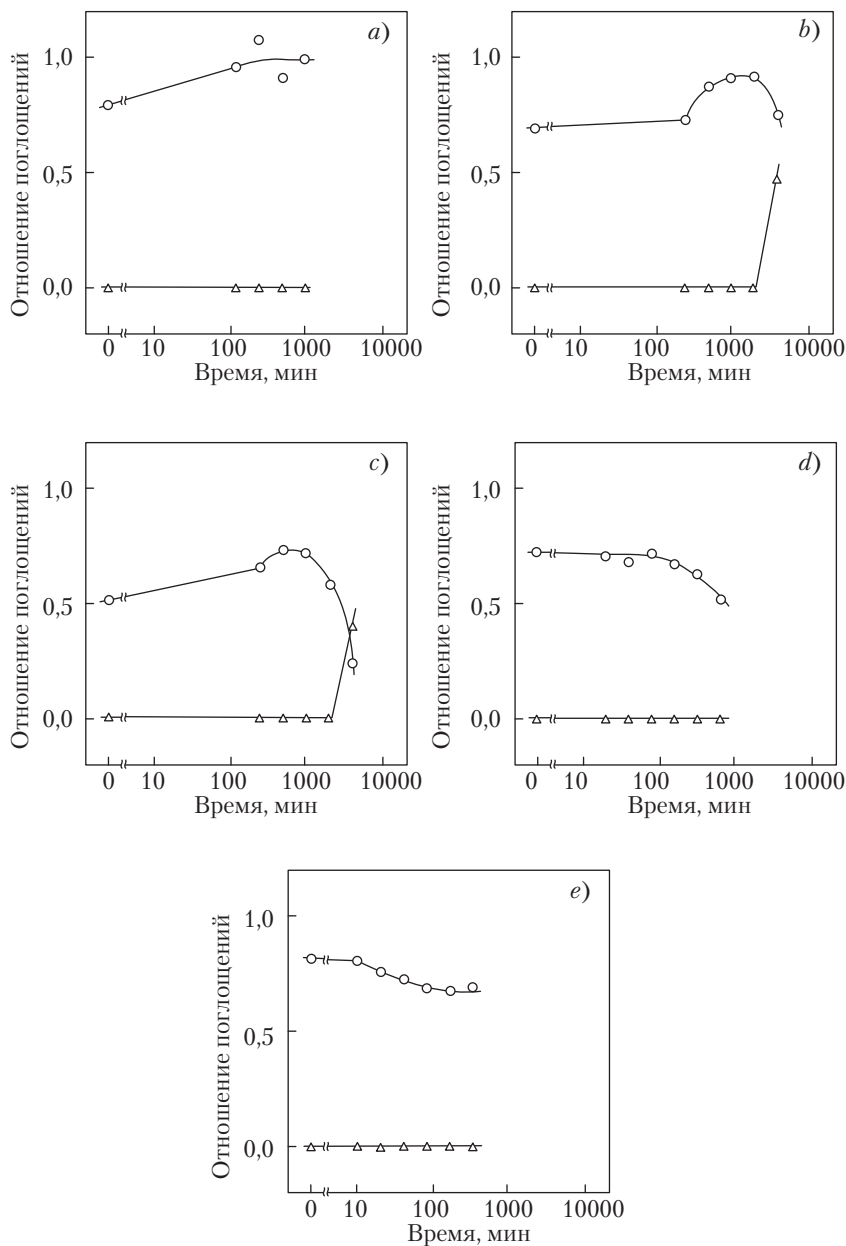


Рис. 14.6. Временные изменения нормализованных отношений поглощений: (o)  $A_{1775}/A_{727}$ ; (x) ПЭТ-ПК; (Δ)  $A_{1070}/A_{727}$ . a – ПК-ПЭТ = 90/10; b – ПК-ПЭТ = 80/20; c – ПК-ПЭТ = 50/50; d – ПК-ПЭТ = 20/80; e – ПК-ПЭТ = 10/90 (по весу) [53]

полосы поглощения на  $1740$  и  $1070\text{ см}^{-1}$ , изменяющиеся вместе с растущим сдвигом полосы валентных колебаний карбоната  $1770\text{ см}^{-1}$ . Инфракрасные полосы поглощения, указанные в табл. 14.1, являются характеристическими полосами мономерных единиц ароматического эфира и смешанных алифатических-ароматических карбонатов.

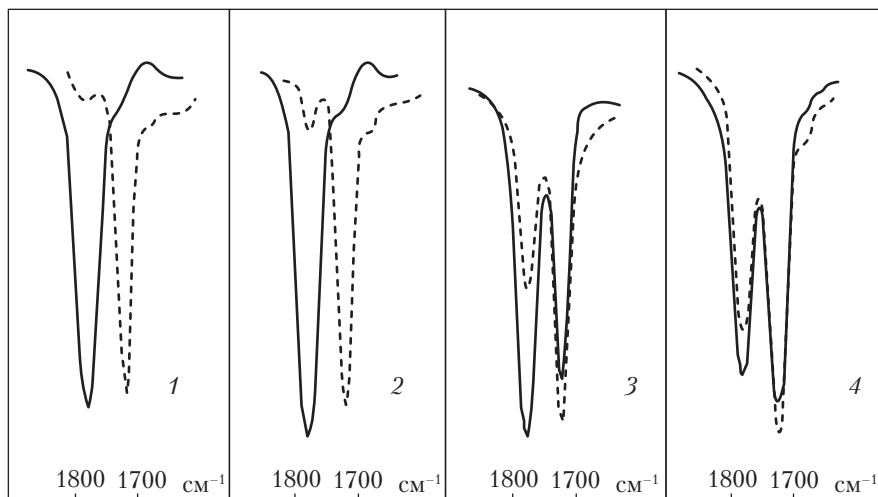
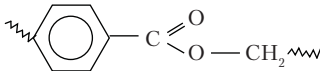
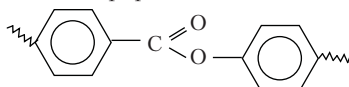
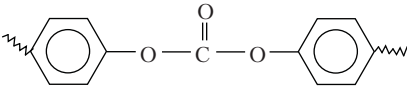
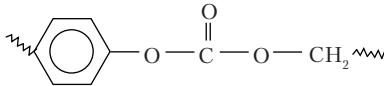


Рис. 14.7. Изменение ИК полос валентных колебаний групп  $\text{C}=\text{O}$  в смеси 50/50 ПК–ПБТ ( $T = 243,5^\circ\text{C}$ ) в зависимости от продолжительности реакции (1) 0 мин; (2) 5 мин; (3) 10 мин; (4) 15 мин; — растворимая фракция; - - - нерастворимая фракция [33]

Таблица 14.1. Характеристические ИК полосы поглощения эфирных и карбонатных групп, зарегистрированных во время реакции ПК–ПБТ

Группа	Волновое число ИК полосы поглощения, $\text{см}^{-1}$
Алифатический сложный эфир: 	$720^a$
Ароматический сложный эфир 	$1740^a, 1070^b$

Окончание табл. 14.1

Группа	Волновое число ИК полосы поглощения, см <sup>-1</sup>
Ароматический карбонат: 	1780 <sup>a</sup>
Смешанный алифатический-ароматический карбонат: 	1770 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> C=O (валентные колебания).<sup>b</sup> Парадвузамещенный фенил, соединенный с атомом кислорода.

## В. Спектроскопия ЯМР

Спектроскопия ЯМР высокого разрешения — это очень чувствительный метод для определения строения цепи и распределения длин последовательностей в системах с различной глубиной трансреакций, тогда как твердотельная спектроскопия ЯМР очень полезна при определении растворимости, морфологии и молекулярного движения в смесях до и после переэтерификации [54–59]. Спектроскопия <sup>15</sup>N-ЯМР позволяет находить распределение длин последовательностей, однако <sup>1</sup>H- и <sup>13</sup>C-ЯМР имеют преимущество над <sup>15</sup>N-ЯМР в гораздо более высокой точности измерений [55].

Структура четырехкомпонентного сополиэфира, полученного в результате реакции обмена между расплавленными ПК и ПБТ анализировалась Дево с сотр. [32–35] методами <sup>1</sup>H-ЯМР и <sup>13</sup>C-ЯМР. Авторы этих работ определяли с помощью ЯМР распределение длин последовательностей в смесях ПК–ПБТ. В табл. 14.2 показаны доли триад на основе звеньев терефталевой кислоты, определенные посредством <sup>1</sup>H-ЯМР, а в табл. 14.3 приведено распределение пар, найденное методом <sup>13</sup>C-ЯМР в зависимости от продолжительности реакции. Было обнаружено, что распределения диад и триад стремятся к величинам, рассчитанным для статистических сополимеров. Также было найдено, что в ходе реакции образуются эквимольные количества алифатических карбонатных групп ( $A_1B_2$ ) и ароматических эфирных групп ( $A_2B_1$ ). Изменения глубины реакции при изменении условий ее протекания (продолжительность, температура и состав смеси) также могут быть определены по изменениям пиковой интенсивности типичных линий в спектрах <sup>1</sup>H-ЯМР.

В случае, когда смесь 50/50 ПА-66–ПБТ получается в расплаве в присутствии катализатора и при высокой температуре, в спектре <sup>1</sup>H ЯМР появляется слабый характеристический пик ( $\delta = 8,199$  ppm), относящийся к продуктам реакций обмена

эфир-амид. В спектре  $^1\text{H}$ -ЯМР полученной в расплаве смеси 50/50 ПА-66–ПБТ без катализатора характеристический пик в области 8,3 ppm отсутствует. Этот результат подтверждает, что реакция обмена эфир-амид не развивается до необходимого для регистрации уровня при отсутствии подходящего катализатора.

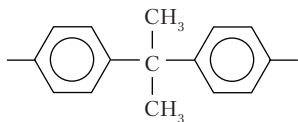
Протекание реакций межэфирного обмена при получении смесей ПЭТ–ПБТ в расплаве подтверждается экспериментами, проведенными методом  $^{13}\text{C}$ -ЯМР [56]. Увеличение времени смешения ведет к усилению реакции переэтерификации, что видно по увеличению асимметричного отношения триадных последовательностей (см. *C* на рис. 14.8). Добавление катализатора алкоксида титана оказывает сильное стимулирующее воздействие на реакции эфирного обмена. Стабилизирующий эффект добавления в смеси ПЭТ–ПБТ трифенилфосфита (ТФФ) подтвержден измерениями методом  $^{13}\text{C}$ -ЯМР (см. *E* на рис. 14.8).

**Таблица 14.2. Доля триад на основе терефталевых единиц в расплаве смеси ПК–ПБТ по данным метода  $^1\text{H}$ -ЯМР и степень стохастичности (температура реакции 253 °C; 50/50 по весу = 46,4/53,6 молярных)**

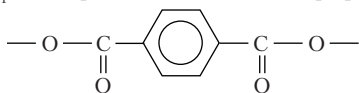
Время реакции, мин	$fA_1B_1A_1$	$fA_1B_1A_2$	$fA_2B_1A_2$	$B_{B1}$
Теоретические величины для смеси	1,00	0	0	0
30	0,71	0,26	0,02	0,53
60	0,49	0,43	0,09	0,86
100	0,37	0,47	0,15	0,95
200	0,29	0,49	0,23	0,99
Теоретические величины для статистического сополимера	0,29	0,50	0,22	1

$A_1$ : повторяющаяся единица бутилена:  $-(\text{CH}_2)_4-$

$A_2$ : повторяющаяся единица бисфенола-А:



$B_1$ : повторяющаяся единица терефталата:



$B_2$ : повторяющаяся единица карбоната:

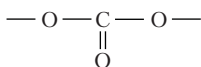




Таблица 14.3. Доля диад в расплаве смеси ПК–ПБТ по данным  $^{13}\text{C}$  ЯМР-спектроскопии и степень стохастичности<sup>a</sup> (ПК–ПБТ 50/50 по весу = 46,4/53,6 молярных)

Время реакции, мин	$fA_1B_1$	$fA_1B_2$	$fA_2B_1$	$fA_2B_2$	$B$
Теоретическая величина для смеси	0,536	0	0	0,464	0
31	0,49	0,09	0,05	0,35	0,36
75	0,35	0,19	0,19	0,24	0,76
100	0,32	0,21	0,21	0,20	0,84
200	0,28	0,24	0,26	0,20	0,97
Теоретические величины для статистического сополимера	0,29	0,25	0,25	0,22	1

<sup>a</sup> Отношения ПК–ПБТ,  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$  и  $B_2$  как в табл. 14.2. Пробы  $^{13}\text{C}$ , исследованные для  $fA_1B_1 - C_{3,8}$ ; для  $fA_1B_2 - C_{2,9}$ ; для  $fA_2B_1 - C_{3,8}$ ; для  $fA_2B_2 - C_{3,10}$ .

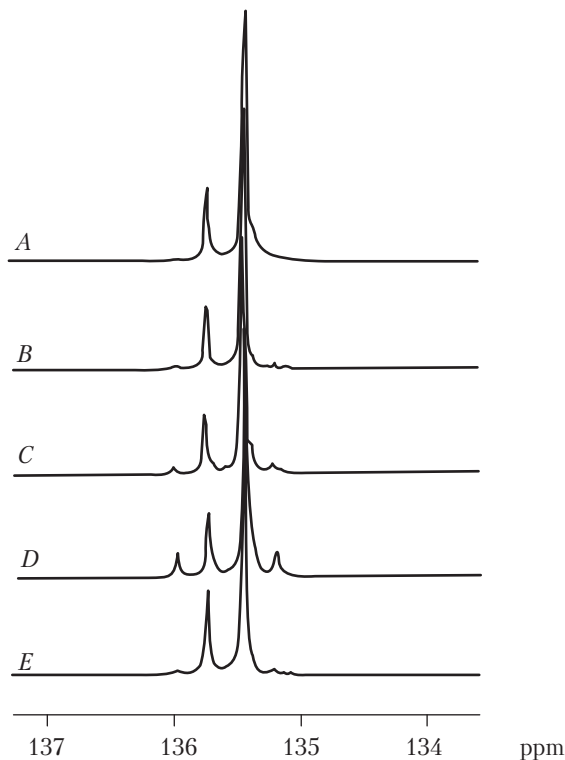


Рис. 14.8. Спектры  $^{13}\text{C}$ -ЯМР четвертичных ароматических углеродов терефталевых единиц в смесях 75/25 (по весу) ПЭТ–ПБТ после смешения в растворе A, после извлечения из смеси Бранднера, в котором проводилось смешение в течение  $t = 0$  мин B или 25 мин C, после добавления 1050 ppm бутаоксида титана D или 2% ТФФ E и извлечения после 25 мин смешения [56]

Гренинкс с сотр. [10, 57, 58] рассчитали процент переамидирования по карбонильной области спектров  $^{13}\text{C}$ -ЯМР продуктов реакции, образовавшихся после экструдирования смеси 50/50 двух гомополиимидов ПА-46 и ПА-61. Реакция обмена между ПА-46 (состоящего из двух мономерных единиц различной природы: адипиновой кислоты (АДИ) и диаминобутана (ДАБ)) и ПА-61 (состоящего из изофталевой кислоты (ИФК) и диметилгексана (ДМГ)) дает четырехкомпонентный сополиамид. Согласно Дево с сотр. [33], этот сополиамид можно представить следующей обобщенной формулой:

$$-[(A_1-B_1)_x-(A_1-B_2)_y]_m-[(A_2-B_1)_z-(A_2-B_2)_w]_n-, \quad (14.1)$$

где  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$  и  $B_2$  представляют мономерные единицы АДИ, ИФК, ДАБ и ДМГ соответственно. Буквы указывают химическую природу мономерной единицы ( $A$  — дикарбоновая кислота;  $B$  — диамин), а цифра указывает исходный гомополимер. Это означает, что единицы  $A_1-B_1$  образуют гомологические последовательности в подцепях ПА-46, а единицы  $A_2-B_2$  образуют гомологические последовательности в подцепях ПА-61. Кроме того,  $x$ ,  $y$ ,  $z$  и  $w$  показывают средние длины различных последовательностей;  $m$  и  $n$  — средние длины блоков, имеющих одновременно одни и те же единицы  $A_1$  или  $A_2$ . 100 %-ное переамидирование будет достигнуто, когда все единицы  $A_1B_1$  заменятся на единицы  $A_1B_2$ , а все единицы  $A_2B_2$  заменятся на единицы  $A_2B_1$ . Полностью статистический сополимер с составом 50/50 претерпел 50 %-ное трансамидирование, и имеет равные количества единиц  $A_1B_1$ ,  $A_1B_2$ ,  $A_2B_2$  и  $A_2B_1$ . Таким образом, процент переамидирования  $\phi$  можно рассчитать из долей концентраций диад  $A_1B_2$  и  $A_2B_1$  в соответствии с формулой

$$\Psi(\%) = (F_{A_1B_2} + F_{A_2B_1}) \times 100\%, \quad (14.2)$$

где  $F_{A_iB_j}$  представляет долю диад  $A_iB_j$ , и определяется как

$$F_{A_iB_j} = \frac{[A_iB_j]}{\sum_{i=1}^2 [A_i]} \quad (i, j = 1, 2). \quad (14.3)$$

Процент переамидирования в полученной в расплаве смеси 50/50 ПА-46–ПА-61, спектры  $^{13}\text{C}$ -ЯМР которой показаны на рис. 14.9, составляет 12,2%.

Спектры  $^{13}\text{C}$ -ЯМР смеси 50/50 ПА-46–ПА-61, приготовленной в расплаве при 315 °С, были сняты при различном времени экструдирования [10, 58]. Как можно видеть на рис. 14.10, в зависимости от времени экструдирования изменяются интенсивности пиков различных последовательностей диад. Интенсивности пиков 171,71 ppm и 177,62 ppm, то есть концентрации парных последовательностей  $A_2B_1$  и  $A_1B_2$ , соответственно, явно возрастают в зависимости от времени экструдирования, что указывает на растущее число реакций переамидирования.

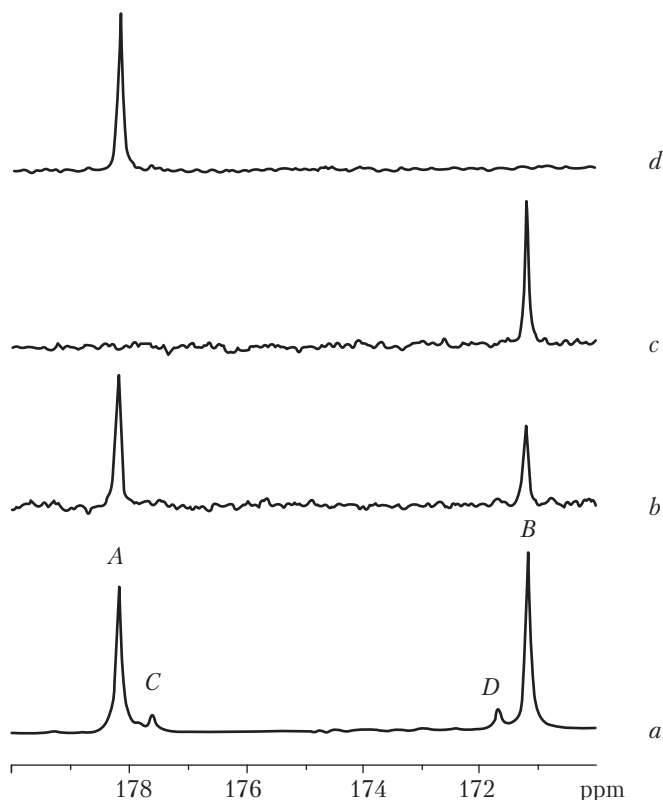


Рис. 14.9. Растянутые спектры 62,5 МГц  $^{13}\text{C}$ -ЯМР в  $\text{D}_2\text{SO}_4$  при 60 °С, ограниченные карбонильной областью: *a* — Продукт реакции смеси 50/50 ПА-46–ПА-61 после смешения при 315 °С в течение 90 мин; *b* — физическая смесь 50/50 ПА-46 и ПА-61; *c* — ПА-61; *d*) ПА-46 [58]

## Г. Термический анализ

**1. Дифференциальная сканирующая калориметрия.** Дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК) широко применялась для изучения обменных реакций [8, 9, 11, 12, 45, 60]. Влияние переэтерификации на взаиморастворимость смесей ПК–ПЭТ методом ДСК изучал Ценг с сотр. [60]. Термограммы ДСК смесей ПК–ПЭТ различных составов, в которых реакции имели различную глубину, показаны на рис. 14.11. При увеличении степени распространения реакции изменения  $T_g$  во всех смесях проявляют одинаковую тенденцию; видно, что две независимых  $T_g$  постепенно сближаются друг с другом, пока, наконец, не наблюдается единственная температура  $T_g$ . Эти результаты показывают, что переэтерификация оказывает большое влияние на взаиморастворимость смесей ПК–ПЭТ — от полной взаимонерастворимости до полной взаиморастворимости через промежуточную частичную

взаиморастворимость. Чтобы достичь полной взаиморастворимости смесей различных составов, необходимо изменять условия протекания реакции. Изменение  $T_g$  в частично взаиморастворимых смесях можно использовать для анализа изменений состава композиции в двух фазах смеси. Результаты показывают, что при увеличении глубины реакции две  $T_g$ , относящиеся к двум фазам (обогащенной ПК и обогащенной ПЭТ), постепенно смещаются друг к другу. Изменения быстрее происходят в обогащенной ПК фазе, чем в фазе, обогащенной ПЭТ; это ясно показывает, что фаза ПК быстрее переходит в гомогенное состояние.

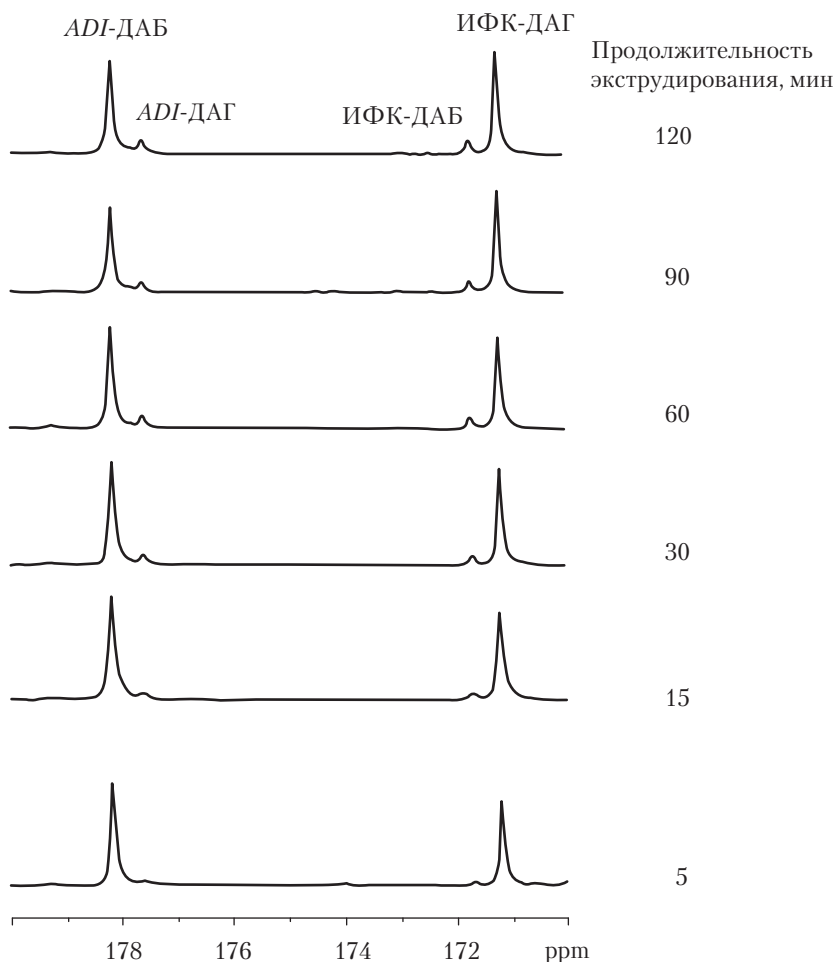


Рис. 14.10. Растянутые спектры 62,5 МГц  $^{13}\text{C}$ -ЯМР, ограниченные карбонильной областью для смеси 50/50 ПА-46 и ПА-61; получены в расплаве при 315 °С при различной продолжительности экструдирования [58]

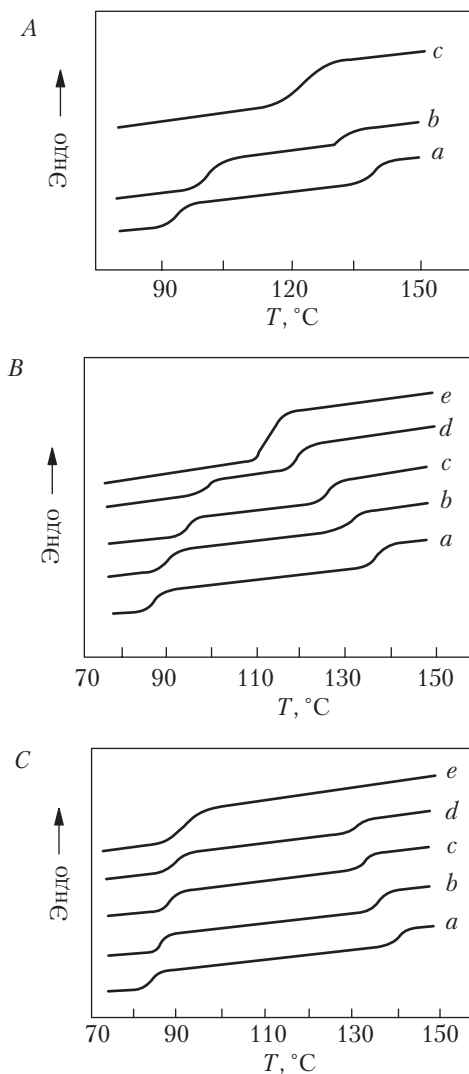


Рис. 14.11, А. Изменение  $T_g$  по данным ДСК для смеси 80/20 ПК–ПЭТ после тепловой обработки при различных условиях реакции: *a* – 260 °С в течение 5 мин; *b* – 270 °С в течение 5 минут; *c* – 280 °С в течение 5 мин.

В. Изменение  $T_g$  по данным ДСК для смеси 50/50 ПК–ПЭТ после тепловой обработки при различных условиях реакции: *a* – 260 °С в течение 5 мин; *b* – 270 °С в течение 5 мин; *c* – 280 °С в течение 5 мин; *d* – 290 °С в течение 5 мин; *e* – 290 °С в течение 10 мин.

С. Изменение  $T_g$  по данным ДСК для смеси 20/80 ПК–ПЭТ после тепловой обработки при различных условиях реакции: *a* – 260 °С в течение 5 мин; *b* – 270 °С в течение 5 мин; *c* – 280 °С в течение 5 мин; *d* – 280 °С в течение 10 мин; *e* – 280 °С в течение 25 мин [60]

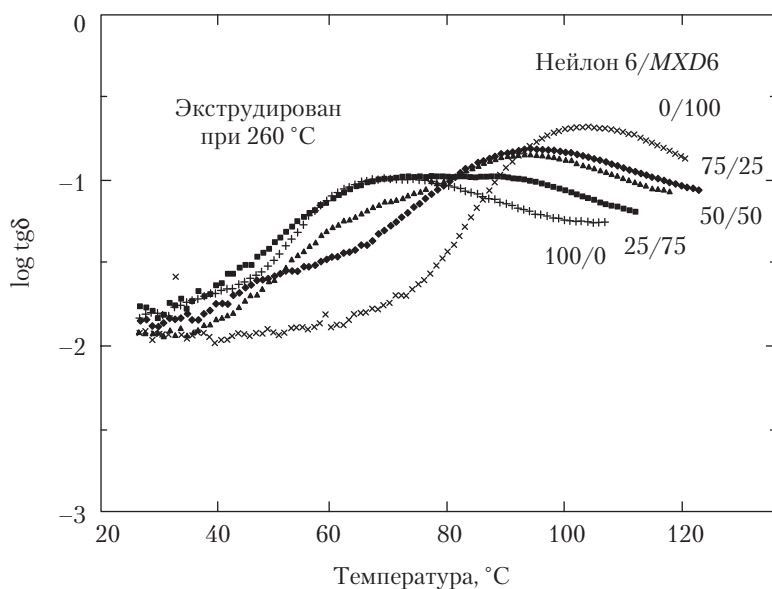


Рис. 14.12.  $\log(\text{tg}\delta)$  в зависимости от температуры для смесей ПА-6–MXD6, экструдированных при  $260^{\circ}\text{C}$  [11]

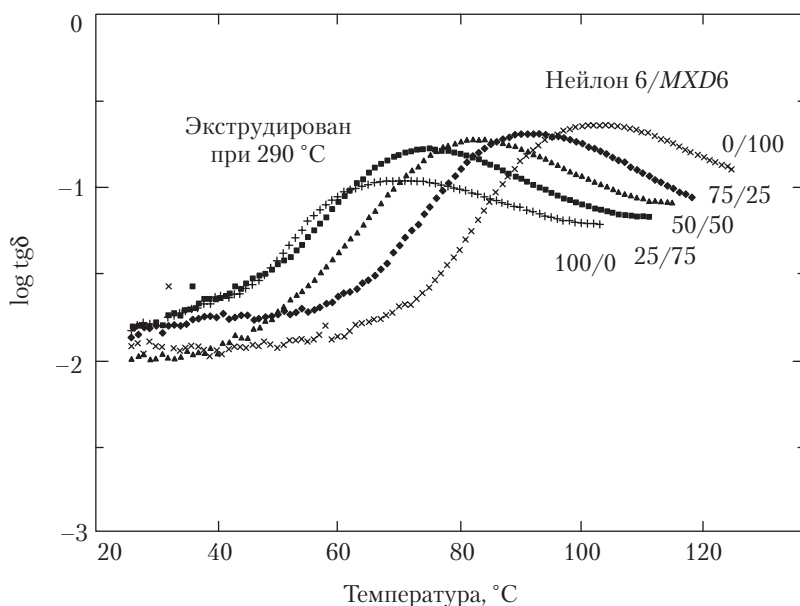


Рис. 14.13.  $\log(\text{tg}\delta)$  в зависимости от температуры для смесей ПА-6–MXD6, экструдированных при  $290^{\circ}\text{C}$  [11]

**2. Динамический механический термический анализ.** Динамическая механическая спектроскопия применялась к различным смесевым системам реакционно-способных полимеров для изучения трансреакций; к этим системам относятся смеси ПК и ПБТ, нейлона и *MXD6* и т. д. [11, 12, 61, 62]. Пол с сотр. [11] указывали, что, по данным ДМА, смешение ПА-6 с *MXD6* вызывает реакции обмена, достаточные для фазовой гомогенизации в расплаве и для образования материала с единственной температурой стеклования. Единственный пик  $\text{tg}\delta$ , связанный с температурой стеклования, при изменении состава смеси монотонно смещается от  $T_g$  ПА-6 к  $T_g$  *MXD6*. Высота пика  $\text{tg}\delta$  непрерывно уменьшается по мере уменьшения содержания *MXD6*. На рис. 14.12 и 14.13 приведены графики  $\log(\text{tg}\delta)$  в зависимости от температуры для смесей, экструдированных при 260 и 290 °С соответственно. Материалы, приготовленные при 290 °С, проявляют единственный пик релаксации в области перехода в стеклообразное состояние.

Одноступенчатая экструзия смеси, состоящей из промышленных ПЭТ и ПК без добавления какого-либо катализатора, ведет к образованию гетерофазной смеси с двумя выраженными  $T_g$ , на что указывают данные ДМА, тогда как экструзия тех же полимеров, в которых до смешения механически диспергировался катализатор, дает прозрачный продукт с единственной температурой  $T_g$  [62].

## Д. Градиентная элюентная хроматография

Градиентная элюентная хроматография (ГЭХ) — это высокоэффективный метод жидкостной хроматографии, позволяющий определять распределение химических веществ (РХС) [63, 64]. Механизм осаждения–повторного растворения в сочетании с определенным вкладом адсорбции позволяет разделять полимеры, образовавшиеся в результате трансреакций, и определять их характеристики. Полимеры различных химических составов имеют переходы осаждение–повторное растворение при различных составах растворителя. Переходы адсорбция–десорбция в химически различных полимерах также происходят при различных составах растворителя, когда применяется полярная колонка. Поэтому имеется возможность разделять смеси полимеров на их компоненты [58, 65]. На рис. 14.14 показаны хроматограммы ГЭХ смесей 90/10 ПА-46–ПА-61, полученные при 195 нм в зависимости от продолжительности экструдирования. Хроматограмма ГЭХ записывалась также для чистой физической смеси без реакций трансамидирования ( $t = 0$ ). Можно видеть, что ПА-46 и ПА-61 ясно различаются по различию во времени удерживания, которое составляет 30 мин. При экструдировании расплава смесей пик ПА-61 постепенно исчезает, и между временами удержания чистого ПА-46 и чистого ПА-61 появляется широкий сигнал. Этот широкий сигнал может быть отнесен за счет образования сополимеров, состоящих из ПА-46 и ПА-61. Эти сополимеры имеют время удерживания, промежуточное между таковым для ПА-46 и ПА-61.

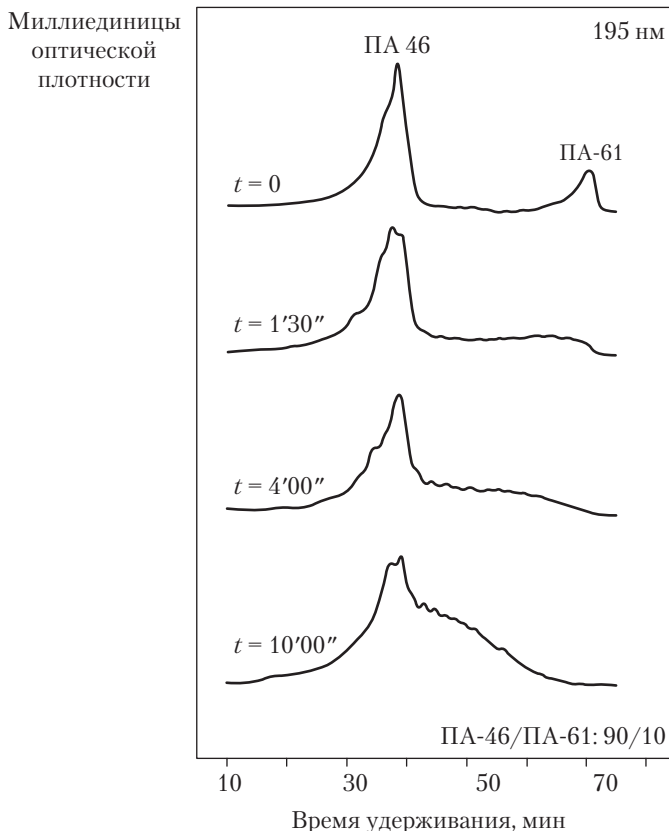


Рис. 14.14. Хроматограммы ГХХ смесей 90/10 ПА-46–ПА-61 в зависимости от времени экструдирования. Температура экструдирования 315 °С, длина волны 195 нм [58, 65]

#### IV. Влияние условий переработки расплава на кристаллизацию и плавление кристаллизующихся смесевых систем

##### А. Поведение при кристаллизации и плавлении

Реакции обмена могут в значительной степени изменить поведение при кристаллизации и плавлении кристаллизующихся компонентов смеси. Хорошо известно, что реакции обмена между компонентами смеси снижают способность к кристаллизации [8, 9, 66–68]. Этот факт можно отнести за счет сокращения длины последовательностей кристаллизующегося(ихся) компонента(ов) в образовавшихся сополимерах. Другой причиной уменьшения кристалличности является образование



привитых или сшитых сополимеров. Этот фактор часто ведет к уменьшению степени кристалличности и уменьшению скорости кристаллизации. Изменение расположения последовательностей, индуцированное кристаллизацией, является одним из возможных результатов изменения упорядочения в конденсационных полимерах [66–68]. Следует ожидать, что такое изменение расположения последовательностей будет более явным во взаиморастворимых смесях конденсационных полимеров. Состав гомополимера предопределяет тип реакций обмена, которые имеют место (переэтерификация, переамидирование и т. п.), и, следовательно, скорости реакции и завершенность перехода порядок–беспорядок. Кроме того, изменение расположения мономерных единиц при стимулированной плавлением стохастичности конечного сополимера может вызывать потерю кристалличности и образование низкомолекулярных летучих соединений.

Переэтерификацию и кристаллизацию в смесях ПЭТ с ПЭН изучали Андерсен и Захманн [69]. Изменение пиковой температуры и уменьшение интенсивности пиков кристаллизации и плавления при увеличении времени отжига объяснялись процессом переэтерификации между ПЭТ и ПЭН, ведущим к формированию статистического сополимера. Было также изучено влияние степени дисперсности двух фаз на время прессования в расплаве  $t_m$ , необходимое для получения однофазной системы. Было предположено, что наиболее тонкие дисперсии получаются совместным осаждением в общем растворителе. Среди изученных менее диспергированных систем были: а) смесь двух порошков с зерном диаметром 0,5 мм; б) смесь двух порошков с зерном диаметром 2 мм; в) пленка ПЭТ, помещенная поверх пленки ПЭН, каждая толщиной 0,2 мм. В образце, полученном совместным осаждением в растворителе, образование единственной фазы, по-видимому, завершалось через 2 мин (рис. 14.15, а). В порошковой смеси с зерном диаметром 0,5 мм (рис. 14.15, б) однофазный продукт формировался приблизительно за 10 мин. В случае порошка с зерном 2 мм и пленочных слоев (рис. 14.15, с и d) первые изменения кривых ДСК происходили после  $t_m = 10$  мин. В высокотемпературном диапазоне кристаллизации ( $T_c > 150$  °С в случае ПЭТ и  $T_c > 190$  °С в случае ПЭН) полупериод кристаллизации ПЭТ и ПЭН в смеси был короче, чем в чистых гомополимерах.

Термическое поведение кристаллизующегося алифатического компонента ПА-46 во взаиморастворимых смесях ПА-46–ПА-61 испытывает сильное влияние со стороны трансреакций с аморфным ароматическим компонентом ПА-61 в процессе смешения в расплаве [8–10]. Средняя длина последовательности ПА-46 определяется количеством трансреакций, имевших место между двумя химически различными полиамидами, что зависит от температуры экструзии, времени экструзии и состава смеси. Избыток ПА-61 в этих смесях приводит, как было показано, к быстрой конверсии ПА-46 в сегментированный с довольно короткими кристаллизующимися последовательностями ПА-46 после малой продолжительности экструзии; это приводит к большому снижению температуры кристаллизации ПА-46 в смесях во время охлаждения из расплава. Когда ПА-61 присутствует в малой концентрации, краткое время экструдирования влияет на кристаллизруемость молекул ПА-46 лишь в небольшой степени, что приводит к небольшому уменьшению температуры кристаллизации (то есть скорости кристаллизации). Измерения методом ДСК

температуры динамической кристаллизации во всех смесях ПА-46–ПА-61 всегда включают в себя дополнительное время сопротивления расплава, то есть время между плавлением и кристаллизацией смесей. Благодаря этому времени сопротивления расплава происходят трансреакции, которые еще более снижают температуру кристаллизации ПА-46 в смесях. Характер плавления экструдированных смесей ПА-46–ПА-61 после кристаллизации из расплава (при скорости 10 °С/мин) изучался для различных составов (рис. 14.16). Было найдено, что температура плавления экструдированной смеси с 30 %вес. ПА-46 составляет примерно 274 °С, что почти на 20 °С ниже, чем для чистого ПА-46. Очень широкий и слабый пик плавления был обнаружен в области 260 °С для смеси с 15 %вес. ПА-46.

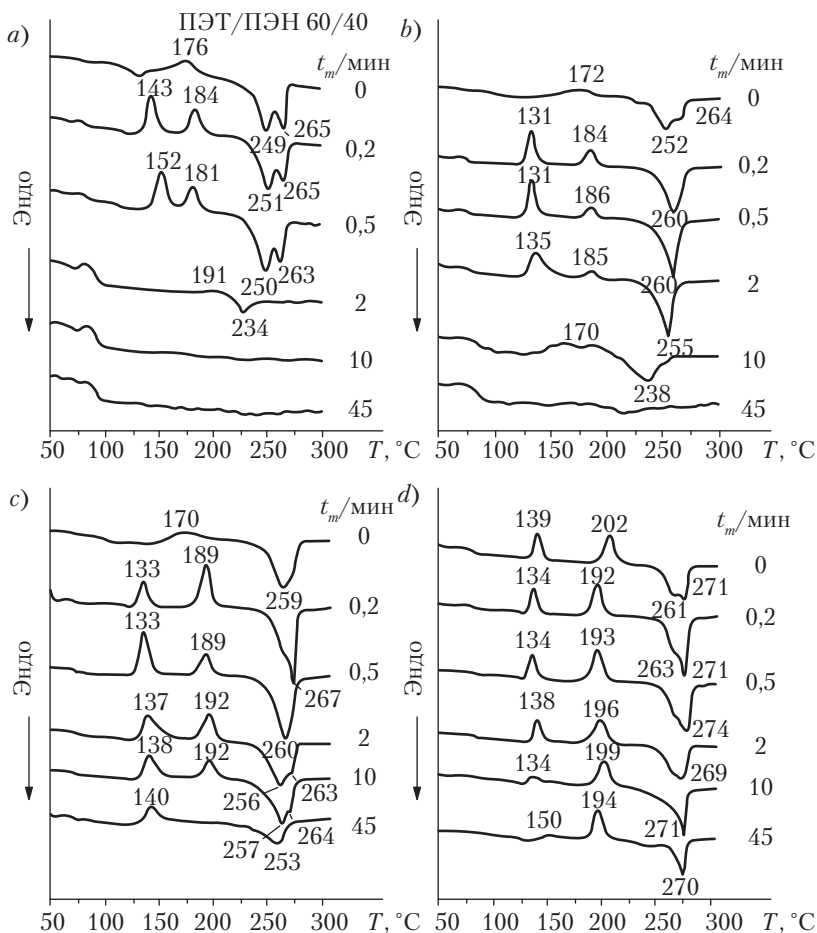


Рис. 14.15. Кривые ДСК смесей ПЭТ–ПЭН, содержащих 60 %вес. ПЭТ, смешанных: *a* — в растворе; *b* — в виде порошка (0,5 мм); *c* — в виде порошка (2 мм); *d* — в виде пленок, полученных прессованием расплава при 280 °С [69]

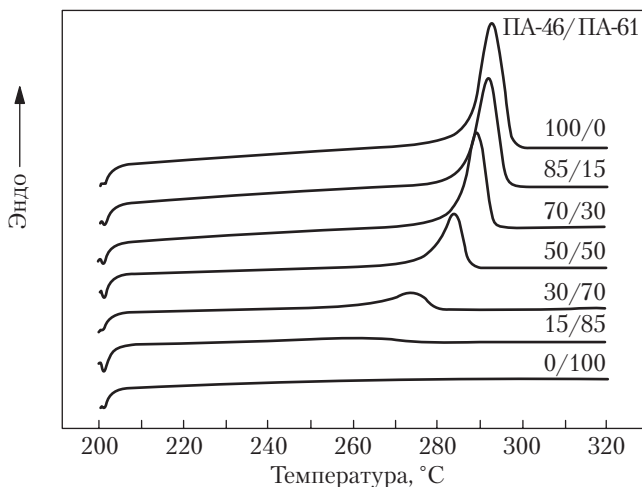


Рис. 14.16. Эндотермы плавления экструдированных смесей ПА-46–ПА-61 после кристаллизации из расплава со скоростью  $10^{\circ}\text{C}/\text{мин}$  для смесей различных составов [58]

## Б. Кристалличность и кристаллическая структура

Очень важно иметь количественную информацию о влиянии микростроения цепей сополимеров, образующихся в результате трансреакции, на формируемую при кристаллизации аморфно-кристаллическую структуру компонента(ов), кристаллизующегося(ихся) из расплава. Эта информация позволяет получить более фундаментальное представление о термических свойствах продуктов трансреакций, получающихся при смешении в расплаве.

Изменения кристаллической структуры смесей ПА-46–ПА-61 исследовались в зависимости от состава смеси, обработки в расплаве и условий кристаллизации [70]. Исследование проводилось с использованием синхротронного излучения при одновременном измерении большеуглового рентгеновского рассеяния (БУРР) и малоуглового рентгеновского рассеяния (МУРР) с разрешением во времени. БУРР является удобным методом для изучения кристаллического упорядочения, которое включает определение периодов кристаллических решеток. ПЭМ и МУРР, основанные на различии электронной плотности между фазами, предоставляют информацию о совместном упорядочении кристаллических и аморфных областей в смесях.

Табл. 14.4 показывает, что температура перехода Брилла — в твердом теле от одного типа кристаллической решетки к другой как функция температуры при охлаждении расплава смеси, обозначенная как  $T_{b,c}$  — значительно уменьшается в смесях, содержащих 70% ПА-61. Смесь, составленная из 15% ПА-46 и 85% ПА-61, не проявляет перехода Брилла, и ПА-46 остается преимущественно в псевдогексагональной форме даже при более низких температурах. Высокие концентрации аморфного ПА-61 в смеси явно препятствуют переходу кристаллов из псевдогексагональной

формы в моноклинно-триклинную кристаллическую структуру, и при комнатной температуре возникает «замороженная» псевдогексагональная структура.

**Таблица 14.4. Влияние состава смеси ПА-46–ПА-61 на температуру пика кристаллизации  $T_c$ , температуру пика плавления  $T_m$ , и температуру перехода Брилля при охлаждении из расплава ( $T_{b,c}$ ) и при повторном нагревании ( $T_{b,m}$ ). Скорость сканирования: 10 °С/мин**

Состав смеси ПА-46–ПА-61	$T_c$ (°С) <sup>a</sup>	$T_{b,c}$ (°С)	$T_m$ (°С) <sup>a</sup>	$T_{b,m}$ (°С)
100/0	262	165	292	165
85/15	259	165	290	170
70/30	256	160	287	165
30/70	238	150	272	155
15/85	203	—	254	—

<sup>a</sup> Величины определены методом ДСК.

На рис. 14.17, *a*, *b* показаны кривые МУРР с поправками на фон и с вычитанием функции Лоренца, соответственно, для смесей ПА-46–ПА-61 различных составов, которые медленно охлаждались из расплавов (со скоростью 10 °С/мин) [70]. МУРР дает широкий пик, что указывает на широкое распределение длин большого периода *L*. Общая интенсивность рассеяния заметно уменьшается с увеличением концентрации ПА-61 в смесях.

Аморфно-кристаллическая морфология реакционноспособных смесей ПК–ПБТ анализировалась с помощью малоуглового и большеуглового рентгеновского рассеяния [71]. Данные МУРР, полученные при термоциклировании ПБТ и смеси 50/50 ПК–ПБТ показаны в виде трехмерных графиков на рис. 14.18 и 14.19 соответственно. Графики интенсивности МУРР с вычитанием функции Лоренца  $I_{(q,t)}q^2$  в зависимости от вектора рассеяния *q* и температуры *T* показаны на рис. 14.18, *a* и 14.19, *a* соответственно, а контуры интенсивности показаны на рис. 14.18, *b* и 14.19, *b*. Подобным образом данные БУРР для ПБТ и смеси 50/50 ПК–ПБТ показаны в виде трехмерных графиков интенсивности  $I(2\theta, t)$  в зависимости от угла рассеяния и  $2\theta$  и температуры *T* на рис. 14.20, *a* и 14.21, *a* соответственно, а контуры интенсивности показаны на рис. 14.20, *b* и 14.21, *b*. Во всех случаях временная ось на рис. 14.18–14.21 конвертировалась в ось температур.

Данные МУРР и БУРР по ПБТ, приведенные на рис. 14.18 и 14.20, соответственно, демонстрируют в экспериментальном диапазоне четыре термических цикла. Данные МУРР показывают морфологическую сложность процессов перекристаллизации и плавления. На ранних стадиях перекристаллизации (от 20 до 140 °С) интенсивность МУРР быстро растет, а затем немного падает (от 140 до 30 °С), тогда как в температурном интервале от 200 до 30 °С положение пика, обозначенное как  $q^*$ , перемещается к большим значениям *q*, что указывает на уменьшение большого периода. Трехмерные данные БУРР демонстрируют вариации интенсивностей резких рефлексов 010, 100 и 111 триклинных кристал-

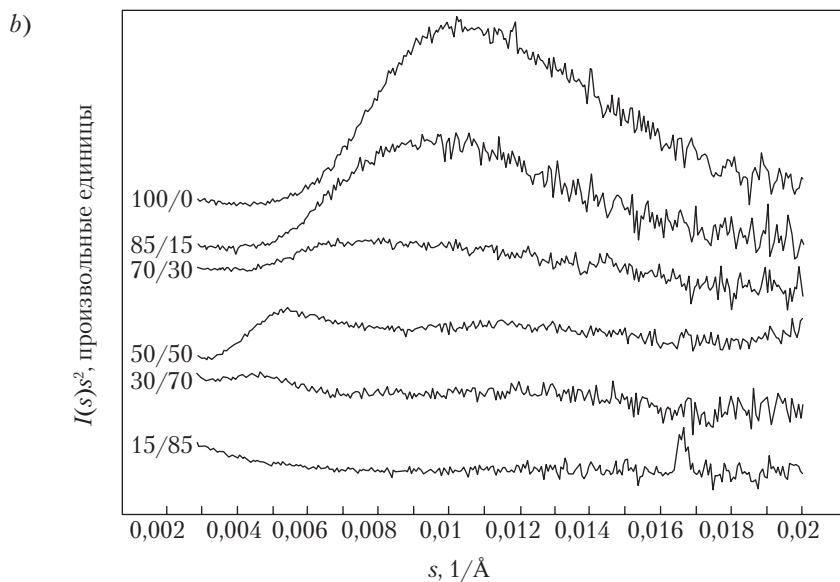
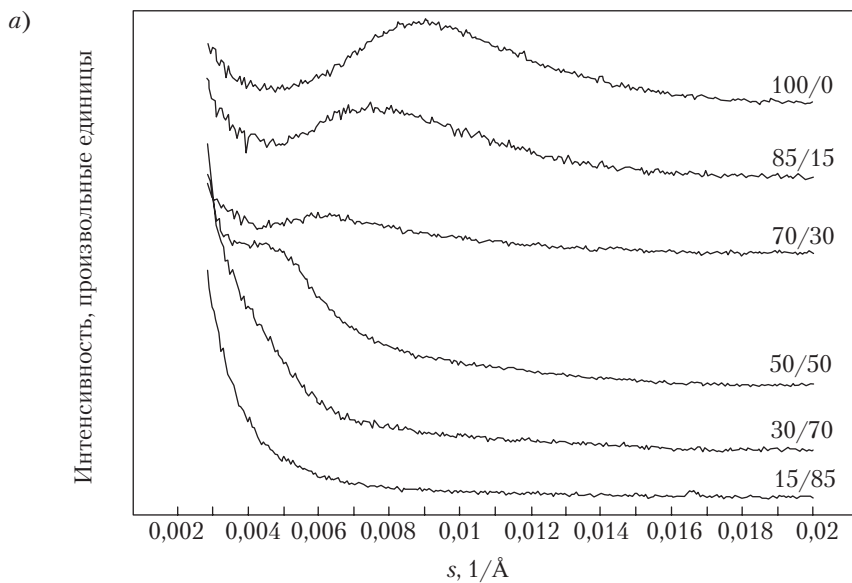


Рис. 14.17, а. Кривые рассеяния МУРР с поправками на фон для смесей ПА-46–ПА-61, охлажденных из расплава со скоростью  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$ ; б — Кривые рассеяния МУРР с вычитанием функции Лоренца для смесей ПА-46–ПА-61, охлажденных из расплава со скоростью  $10^\circ\text{C}/\text{мин}$  [70]

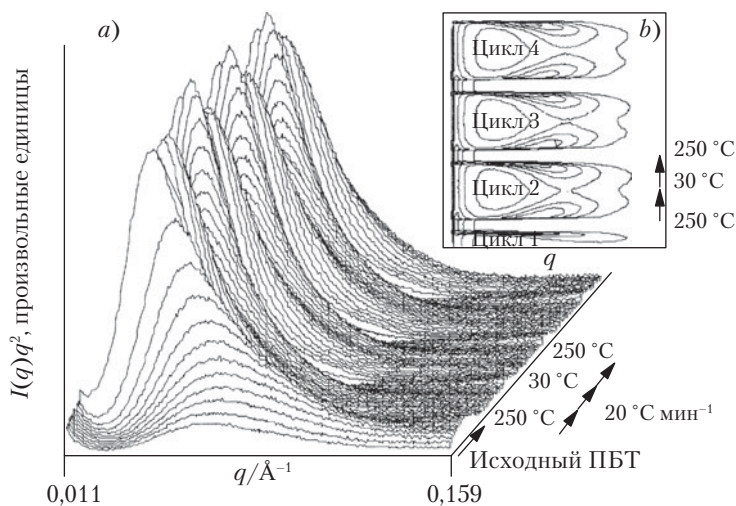


Рис. 14.18. Трехмерная рельефная диаграмма и соответствующий контурный график данных МУРР, полученных с временным разрешением в течение плавления и перекристаллизации ПБТ во время четырех термических циклов от 30 до 250 и вновь до 30 °С со скоростью изменения температуры 20 °С/мин. Для упрощения восприятия временная ось конвертирована в температуру; графики интенсивности МУРР с вычитанием функции Лоренца  $I(q_t)q^2$  представлены в зависимости от вектора рассеяния  $q$  и температуры  $T$  [71]

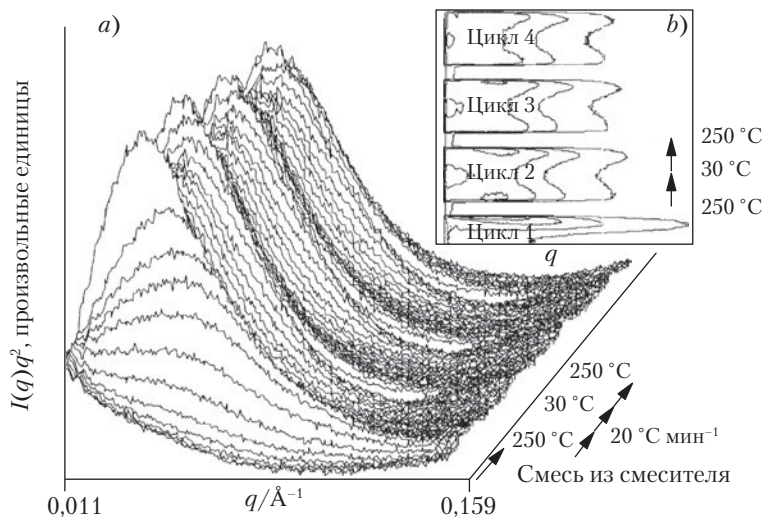


Рис. 14.19. Трехмерная рельефная диаграмма и соответствующий контурный график данных МУРР, полученных с временным разрешением ( $I(q_t)q^2$  в зависимости от вектора рассеяния  $q$  и температуры  $T$ ) в течение плавления и перекристаллизации смеси 50/50 ПК–ПБТ во время четырех термических циклов [71]

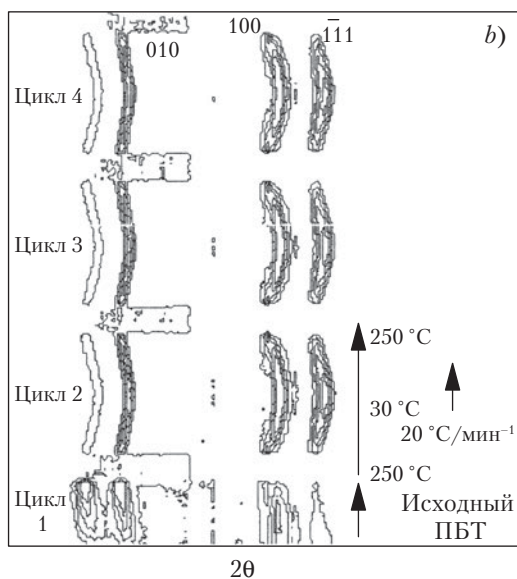
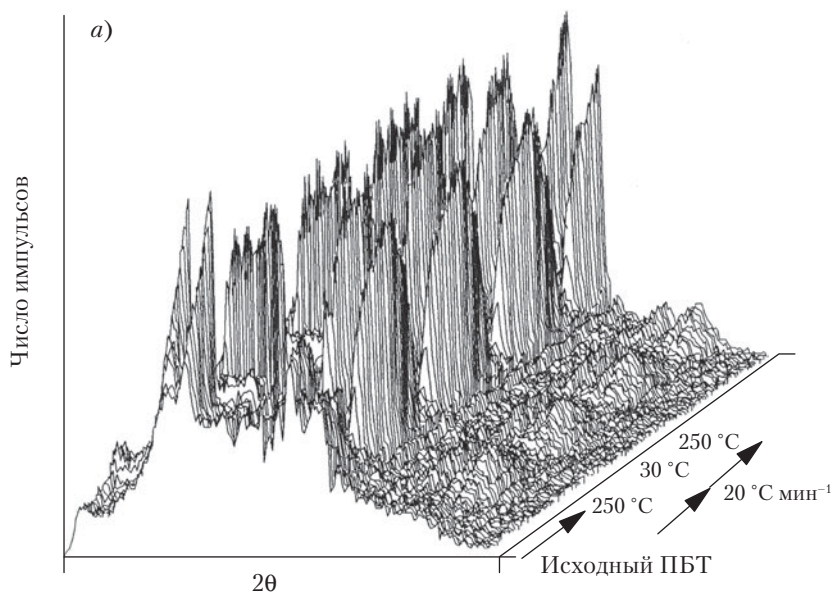


Рис. 14.20. Трехмерная рельефная диаграмма и соответствующий контурный график данных БУРР, полученных с временным разрешением ( $I_{(2\theta)}$  в зависимости от угла рассеяния  $2\theta$  и температуры  $T$ ) в течение плавления и перекристаллизации ПБТ во время четырех термических циклов. На контурных графиках знаками 010, 100 и 111 помечены рефлексы для триклинных кристаллов ПБТ [71]



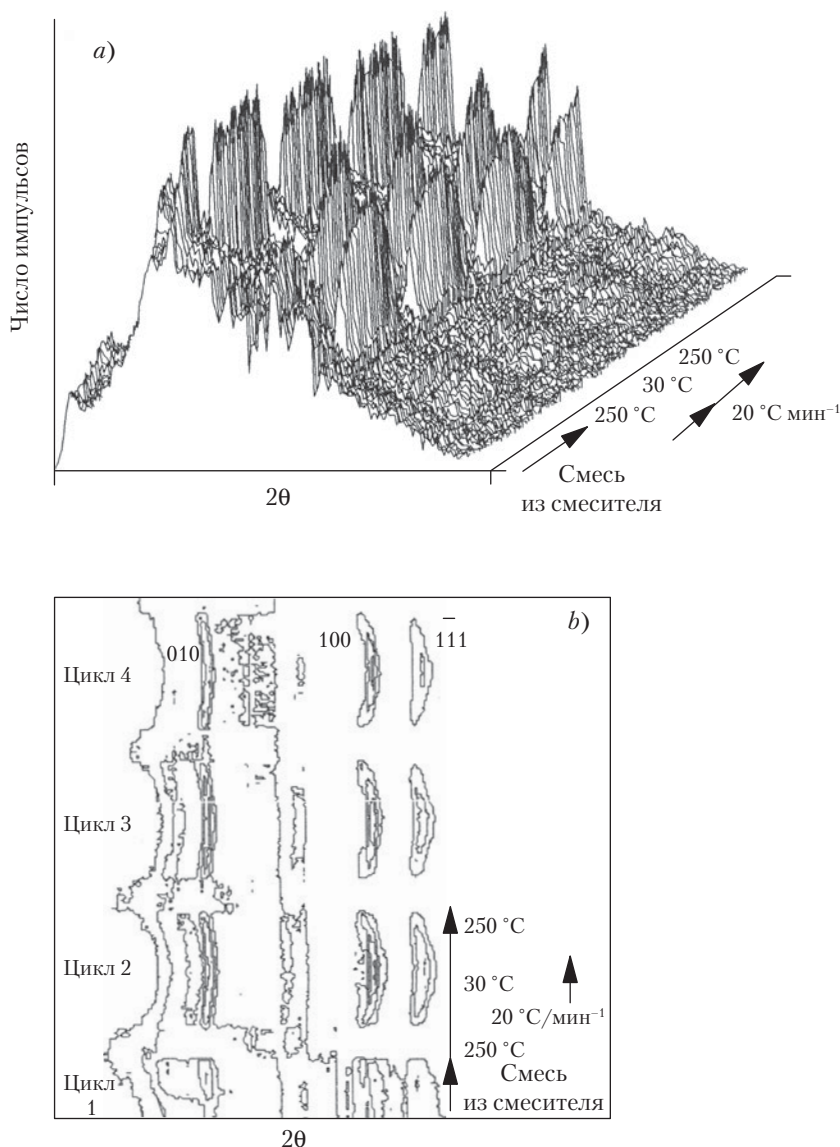


Рис. 14.21. Трехмерная рельефная диаграмма и соответствующий контурный график данных БУРР, полученных с временным разрешением ( $I_{(2\theta, T)}$  в зависимости от угла рассеяния  $2\theta$  и температуры  $T$ ) в течение плавления и перекристаллизации ПБТ во время четырех термических циклов. Трехмерная рельефная диаграмма и соответствующий контурный график данных БУРР, полученных с временным разрешением ( $I_{(2\theta, T)}$  в зависимости от угла рассеяния  $2\theta$  и температуры  $T$ ) в течение плавления и перекристаллизации смеси 50/50 ПК–ПБТ во время четырех термических циклов [71]



лов ПБТ, образующихся при термическом циклировании в результате плавления и кристаллизации.

Данные МУРР и БУРР для смеси 50/50 ПК–ПБТ, приведенные на рис. 14.19 и 14.21 соответственно, вновь показывают четыре термических цикла в экспериментальном диапазоне. Сравнивая с данными для чистого ПБТ (см. рис. 14.18), можно видеть, что профили МУРР для смеси (см. рис. 14.19) имеют меньшую интенсивность максимумов при малых величинах  $q^*$ . В отличие от данных для чистого ПБТ, положение пика в смеси (см. рис. 14.19, цикл 2) относительно стабильно на последних стадиях кристаллизации, что показывает, что ПК существенно замедляет кристаллизацию при низких температурах (то есть  $< 160^\circ\text{C}$ ). Кроме того, в циклах 3 и 4 переэтерификация еще больше подавляет кристаллизацию — интенсивности пиков МУРР (см. рис. 14.19) заметно уменьшаются. По сравнению с данными для чистого ПБТ (см. рис. 14.20) трехмерные графики БУРР для смеси (см. рис. 14.21) демонстрируют снижение интенсивности пиков в цикле 2 и дальнейшее уменьшение в циклах 3 и 4 благодаря переэтерификации.

Кристаллизация смесей ПК–ПБТ при низких переохлаждениях (то есть  $< 60^\circ\text{C}$ ) была изучена Дево с сотр. [72] при изотермических условиях посредством быстрого охлаждения образцов из расплава и с помощью просвечивающего электронномикроскопического анализа (ПЭМ) закаленных и отожженных образцов. Изображение ПЭМ ультрамикротомного среза из образца ДСК (95/5 ПК–ПБТ) приведено на рис. 14.22. Кристаллизация этой смеси из расплава осуществлялась при  $200^\circ\text{C}$  в течение 600 мин. Можно видеть, что редкая сетка кристаллических ламелей ПБТ (прозрачные фрагменты) встроена в обогащенную ПК фазу (темная часть).

Лучшее представление об аморфно-кристаллической морфологии смеси часто можно получить сочетанием измерений методом МУРР с наблюдениями ПЭМ [58, 70]. Изученные смеси ПА-46–ПА-61 были получены литьем под давлением с последующим отжигом при  $200^\circ\text{C}$  в течение 10 мин. Ламеллярная структура ПА-46 показана на рис. 14.23, *a*. Можно видеть, что морфология представляет собой плотно упакованные ламели; наименее окрашенные части — это кристаллические области, а самые окрашенные фрагменты относятся к аморфной фазе. Толщина кристаллических ламелей составляет примерно 30–40 Å. Добавление 50 %вес. ПА-61 приводит к более разупорядоченной «пучковой» структуре (рис. 14.23, *b*). В этом случае толщина кристаллитов 25–35 Å. «Пучковые» структуры в смесях становятся более выраженными, когда весовая доля ПА-61 достигает 70% (рис. 14.23, *c*). Смесь, составленная из 15% ПА-46 и 85% ПА-61, наполнена «пучковыми» структурами, распределенными статистически, беспорядочным образом (рис. 14.23, *d*). Толщина кристаллитов в этом случае оценивается как 20–30 Å. Видны лишь кристаллы с самыми большими межплоскостными расстояниями, которые способны складываться. Кристаллические ламели покрыты сильно затененным слоем. Опыты по окрашиванию чистого ПА-61 показали, что ПА-61, окрашенный примерно в таких же условиях, дает яркие микрофотографии. Это приводит к заключению, что сильно окрашенные слои вдоль кристаллических ламелей представляют, в основном, аморфный ПА-46. Область между кристаллическими ламелями состоит из аморфного ПА-61 и аморфного ПА-46.

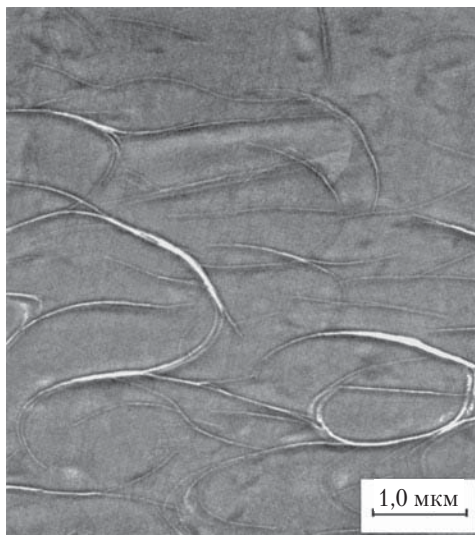


Рис. 14.22. Микрофотография ПЭМ смеси 95/5 ПК–ПБТ выдержанной в течение 2 мин в виде расплава при 260 °С, а затем быстро охлажденной со скоростью 150 °С/мин до 200 °С и закристаллизованной выдержкой в течение 600 мин при этой температуре с последующей закалкой в тающем льде [72]

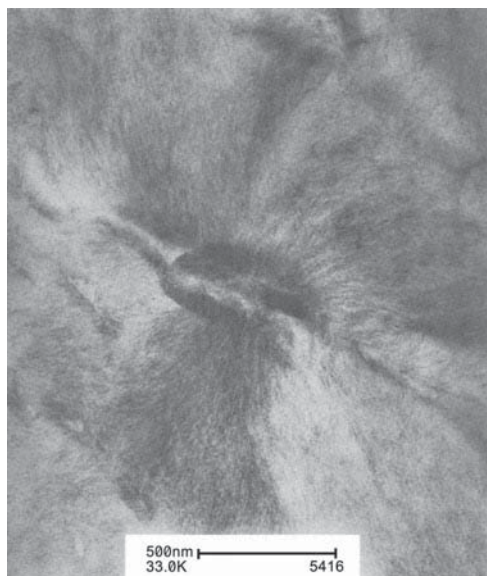


Рис. 14.23, а. Ламеллярная морфология ПА-46, подвергнутого литью под давлением с последующим отжигом при 200°С в течение 10 мин



Рис. 14.23, b. Ламеллярная морфология смеси 50/50 ПА-46–ПА-61, подвергнутой литью под давлением с последующим отжигом при 200 °С в течение 10 мин



Рис. 14.23, c. Ламеллярная морфология смеси 30/70 ПА-46–ПА-61, подвергнутой литью под давлением с последующим отжигом при 200 °С в течение 10 мин



Рис. 14.23, d. Ламеллярная морфология смеси 15/85 ПА-46–ПА-61, подвергнутой литью под давлением с последующим отжигом при 200 °С в течение 10 мин [58]

## V. Общие выводы

Трансреакции, имеющие место в смесях полиэфир–полиэфир, полиамид–полиамид и полиэфир–полиамид при переработке расплава, являются весьма распространенными ввиду специфической химической природы поликонденсационных полимеров. Они способствуют образованию сополимеров, состоящих из отдельных последовательностей компонентов смеси. Распространение трансреакций в поликонденсационных смесях сильно зависит от их начальной взаиморастворимости, условий смешения (в том числе температуры, продолжительности и интенсивности смешения) и от присутствия катализатора или ингибитора.

В случае взаиморастворимых поликонденсационных смесей управление реакциями обмена может открыть новый путь приготовления сополимеров с различной степенью стохастичности. Степень стохастичности является функцией состава смеси, температуры смешения и времени экспозиции в расплаве. Во взаимонерастворимых поликонденсационных смесях регулирование реакций обмена, происходящих на межфазной границе, позволяет создавать смесевые системы с более тонкой морфологией фаз, чем в соответствующих физических (нераагирующих) смесях, благодаря самостимулированной совместимости *in-situ*.

Активность катализатора (либо присутствующего в виде остатка после синтеза полимера, либо целенаправленно добавленного перед смешением), может иметь

первостепенное значение для формирования структуры цепей сополимера. Селективность катализатора по отношению к реакциям обмена и его растворимость в различных полимерных фазах являются важнейшими факторами.

Наконец, важно подчеркнуть, что количественный анализ микроструктуры цепей сополимера, формирующейся под воздействием трансреакционных процессов пока еще не выполнен для большинства поликонденсационных смесей, известных в литературе, несмотря на принципиальную важность понимания связей между переработкой реакционноспособных расплавов, морфологией и конечными свойствами смесей, полученных в результате трансреакций.

## VI. Литература

1. S.B. Brown, «Reactive Extrusion: A Survey of Chemical Reactions of Monomers and Polymers During Extrusion Processing», Ch. 4, in *Reactive Extrusion, Principles and Practice*, M. Xanthos (ed.), Hanser Publishers, Munich, 1992, p. 75–199.
2. R.S. Porter and L.H. Wang, *Polymer*, 33, 2019 (1992).
3. A.M. Kotliar, *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.*, 16, 367 (1981).
4. P.J. Flory, *Principles of Polymer Chemistry*, Cornell University Press, Ithaca, NY, 1953, p. 89.
5. L.F. Beste and R.C. Houtz, *J. Polym. Sci.*, 8, 395 (1952).
6. I.K. Miller, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Edn.*, 14, 1403 (1976).
7. V.V. Korshak, T.M. Frunze и I. Lu, *Vysokomol. Soedineniya*, 3, 665 (1961).
8. K.L.L. Eersels and G. Groeninckx, *Polymer*, 37, 983 (1996).
9. K.L.L. Eersels and G. Groeninckx, *J. Appl. Polym. Sci.*, 63, 573 (1997).
10. K.L.L. Eersels, A.M. Aerdts and G. Groeninckx, *Macromolecules*, 29, 1046 (1996).
11. Y. Takeda and D.R. Paul, *Polymer*, 32, 2771 (1991).
12. Y. Takeda and D.R. Paul, *Polymer*, 33, 3899 (1992).
13. T.S. Ellis, *Polymer*, 33, 1469 (1992).
14. J. Kugler, J.W. Gilmer, D. Wiswe, H.G. Zachmann, K. Hahan и E.W. Fischer, *Macromolecules*, 20, 1116 (1987).
15. L.H. Wang, M. Lu, X. Yang и R.S. Porter, *J. Macromol. Sci., Phys.*, B29, 171 (1990).
16. S.G. Hovenkamp, *J. Polym. Sci.*, (A-1)9, 3617 (1971).
17. K.R. Carduner, R.O. Carter, III, M.F. Cheung, A. Golovoy и H. Van Oene, *J. Appl. Polym. Sci.*, 40, 963 (1990).
18. K.F. Cheung, K.R. Carduner, A. Golovoy и H. Van Oene, *J. Appl. Polym. Sci.*, 40, 977 (1990).
19. T.R. Nassar, J.W. Barlow и D.R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, 23, 85 (1979).
20. S.R. Murff, D.R. Paul и J.W. Barlow, *J. Appl. Polym. Sci.*, 29, 3231 (1984).
21. F. Pilati, E. Marianucci и C. Berti, *J. Appl. Polym. Sci.*, 30, 1267 (1985).
22. G. Montaudo, C. Puglisi и F. Samperi, *Polym. Deg. Stab.*, 31, 291 (1991).
23. P. Godard, J.M. Dekoninck, V. Devlesaver и J. Devaux, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 24, 3301 (1986).
24. P. Godard, J.M. Dekoninck, V. Devlesaver и J. Devaux, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 24, 3315 (1986).
25. C. Berti, V. Bonora, F. Pilati и M. Fiorini, *Makromol. Chem.*, 193, 1665 (1992).

26. C. Berti, V. Bonora, F. Pilati и М. Fiorini, *Makromol. Chem.*, 193, 1679 (1992).
27. G. Montaudo, C. Puglisi и F. Samperi, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 31, 13 (1993).
28. L.H. Wang, Z. Huang, T. Hong и R.S. Porter, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, B29, 155 (1990).
29. L.H. Wang, M. Lu, X. Yang и R.S. Porter, *J. Macromol. Sci.-Phys.*, B29, 171 (1990).
30. M. Fiorini, F. Pilati, C. Berti, M. Toselli и V. Ignatov, *Polymer*, 38, 413 (1997).
31. D.C. Wahrmund, D.R. Paul и J.W. Barlow, *J. Appl. Polym. Sci.*, 22, 2155 (1978).
32. J. Devaux, P. Godard и J.P. Mercier, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 20, 1875 (1982).
33. J. Devaux, P. Godard, J.P. Mercier, R. Touillaux и J.M. Deryppe, *J. Polym. Sci. Polym., Phys. Ed.*, 20, 1881 (1982).
34. J. Devaux, P. Godard и J.P. Mercier, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 20, 1895 (1982).
35. J. Devaux, P. Godard и J.P. Mercier, *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.*, 20, 1901 (1982).
36. W.E. Preston, J.W. Barlow и D.R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, 29, 2251 (1984).
37. B. Fortunato, A. Munari, P. Manaresi и P. Monari, *Polymer*, 35, 4006 (1994).
38. M. Kimura, G. Salee и R.S. Porter, *J. Appl. Polym. Sci.*, 29, 1629 (1984).
39. L.M. Robeson, *J. Appl. Polym. Sci.*, 30, 4081 (1985).
40. Z. Denchev, M. Sarkissova, S. Fakirov и F. Yilmaz, *Macromol. Chem. Phys.*, 197, 2869 (1996).
41. M. Fernandez-Berridi, J.J. Iruin и I. Maiza, *Polymer*, 36, 1357 (1995).
42. M. Guo, *Polym. Prepr. ACS*, 37, 227 (1996).
43. D.W. Ihm, S.Y. Папк, C.G. Chang, Y.S. Kim и H.K. Lee, *J. Polym. Sci. Part A, Polym. Chem.*, 34, 2841 (1996).
44. M.J. Fernandez-Berridi, J.J. Iruin и I. Maiza, *Macromol. Rapid Comm.*, 16, 483 (1995).
45. J.I. Equiazabal и J. Nazabal, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, 20/21, 255 (1988).
46. L.Z. Pillon и L.A. Utracki, *Polym. Eng. Sci.*, 24, 1300 (1984).
47. E. Gattiglia, A. Turturro, F.P. La Mantia и A. Valenza, *J. Appl. Polym. Sci.*, 46, 1887 (1992).
48. E. Gattiglia, A. Turturro и E. Pedemonte, *J. Appl. Polym. Sci.*, 38, 1807 (1989).
49. E. Gattiglia, T. Turturro, E. Pedemonte и G. Dondero, *J. Appl. Polym. Sci.*, 41, 1411 (1990).
50. L.A. Utracki, M.R. Kamal, V. Tan, A. Catani и G.L. Bata, *J. Appl. Polym. Sci.*, 27, 1913 (1982).
51. M.R. Kamal, M.A. Sahto и L.A. Utracki, *Polym. Eng. Sci.*, 22, 1127 (1982).
52. J. Devaux, P. Godard и J.P. Mercier, *Polym. Eng. Sci.*, 22, 229 (1982).
53. T. Suzuki, H. Tanaka и T. Nishi, *Polymer*, 30, 1287 (1989).
54. M. Guo, *Trends in Polym. Sci.*, 4, 238 (1996).
55. H.R. Kricheldorf, *Pure and Appl. Chem.*, 54, 467 (1982).
56. B. Jacques, J. Devaux, R. Legras и E. Nield, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 34, 1189 (1996).
57. A.M. Aerdt, K.L.L. Eersels и G. Groeninckx, *Macromolecules*, 29, 1041 (1996).
58. K.L.L. Eersels, A.M. Aerdt и G. Groeninckx, «Reactive Melt-Processing of Aliphatic/Aromatic Polyamide Blends: Effect on Molecular Structure, Semicrystalline Morphology and Thermal Properties», Ch. 7, in *Transreactions in Condensation Polymers*, S. Fakirov (ed.), Wiley-VCH, New York, 1999, pp. 267–317.
59. A.M. Aerdt, J.W. de Haan и A.L. German, *Macromolecules*, 26, 1965 (1993).
60. W.G. Zheng, Z.H. Wan, Z.N. Qi и F.S. Wang, *Polymer International*, 34, 301 (1994).
61. Z. Denchev, M. Sarkissova, H.J. Radusch, T. Luebke и S. Fakirov, *Macromol. Chem. Phys.*, 199, 215 (1998).



62. V.N. Ignatov, C. Carraro, V. Tartai, R. Pippa, M. Scapin, F. Pilati, C. Berti, M. Toselli and M. Fiorini, *Polymer*, 38, 195 (1997).
63. G. Glockner and H.G. Barth, *Journal of Chromatography*, 499, 645 (1990).
64. G. Glockner, *J. Appl. Polym. Sci., Appl. Polym. Symp.*, 51, 45 (1992).
65. K.L.L. Eersels, G. Groeninckx, Y. Mengerink и Sj. Van der Wal, *Macromolecules*, 29, 6744 (1996).
66. R.W. Lenz and S. Go, *J. Polym. Sci., Polym. Chem. Ed.*, 11, 2927 (1973).
67. S. Fakirov, M. Sarkissova и Z. Denchev, *Macromol. Chem. Phys.*, 197, 2837 (1996).
68. S. Fakirov, M. Sarkissova и Z. Denchev, *Macromol. Chem. Phys.*, 197, 2889 (1996).
69. E. Andresen and H.G. Zachmann, *Colloid & Polym. Sci.*, 272, 1352 (1994).
70. K. Eersels, G. Groeninckx, M.H.J. Koch и H. Reynaers, *Polymer*, 39, 3893 (1998).
71. A.N. Wilkinson, S.B. Tattum, A.J. Ryan, *Polymer*, 38, 1923 (1997).
72. D. Delimoy, B. Goffaux, J. Devaux и R. Legras, *Polymer*, 36, 3255 (1995).

# 15. Морфология и свойства смесей, содержащих блок-сополимеры

Стивен Д. Хадсон и Алекс М. Джеймисон

## I. Введение

Большинство взаимонерастворимых полимеров образует грубые смеси с доменами относительно большого размера и резкими межфазными границами, возникающими из-за сильного межфазного натяжения [1, 2] между компонентами, что, в свою очередь, ведет к слабой межфазной адгезии. Свойства смеси зависят не только от механических свойств межфазной границы, но также от размера соответствующих полимерных фаз. Во многих случаях размер дисперсной фазы должен быть ограничен величиной менее 1 мкм [3]. Широко применяется добавка нескольких %вес. блок-сополимера для эмульгирования и улучшения механических свойств такой взаимонерастворимой смеси полимеров (см., например, [4]). Чтобы блок-сополимер был эффективен в этой роли, он должен быть, прежде всего, активен на межфазных границах. Фактически, блок-сополимер адсорбируется на межфазной границе, если его сегменты селективно смешиваются со взаимонерастворимыми полимерами. Молекулярные характеристики каждого блока определяют структуру, состав и функциональные свойства межфазной границы. На границе двух полимерных фаз блок-сополимер может передавать через границу напряжение, тем самым предотвращая разрыв по границе (см. главу 23) [4–8]. Нередко достигается десятикратное увеличение работы разрушения или ударопрочности.

Что касается эмульгирования, то длительное время предполагалось, что основное действие блок-сополимера в формировании размера фаз является термодинамическим по природе; то есть считалось, что снижая межфазное натяжение [9–12], мы увеличиваем межфазную поверхность и таким образом размер диспергированной фазы уменьшается. Однако более поздние исследования показали, что сополимеры также подавляют коалесценцию дисперсной фазы (см. главу 17) после ее разрыва в условиях большого сдвига [13–17]. Теория и эксперимент, касающиеся коалесценции эмульгированных полимерных смесей, остаются ограниченными. Сложность этих проблем аналогична ситуации в масляно-водных эмульсиях,



в которые для стабильности добавляются поверхностно-активные вещества [18]. Стабильность может зависеть от множества параметров системы, которые воздействуют на термодинамические и кинетические факторы, связанные с межфазным натяжением и коалесценцией. Эта глава, в первую очередь, посвящена обсуждению современного понимания взаимосвязи между молекулярным строением и термодинамикой и механической активностью блок-сополимера на границе между парой взаимонерастворимых полимеров, а также дальнейшему рассмотрению влияния этой взаимосвязи на межфазное натяжение, капельную коалесценцию и морфологию дисперсной фазы. В качестве исходной точки для нашего обсуждения таких тройных смесей, необходимо, прежде всего, представить основные сведения о фазовом поведении чистых блок-сополимеров и их бинарных смесей с гомополимерами.

## II. Микрофазы чистых блок-сополимеров

Представляется уместным начать с краткого обзора термодинамических основ формирования микрофаз чистых блок-сополимеров. Чистый блок-сополимер поли(*A-b-B*) будет испытывать микрофазное разделение, когда блок *A* несовместим с блоком *B*. Теоретический анализ показывает, что три параметра в первую очередь определяют фазовое поведение блок-сополимера: *N*, общая степень полимеризации (СП);  $\chi_{AB}$ , параметр взаимодействия Флори–Хаггинса, характеризующий отталкивающее взаимодействие между двумя блоками *A* и *B*;  $f_A$ , объемная доля *A*, которая в случае равных эффективных объемов мономеров ( $v_A = v_B$  [19]) составляет  $N_A/N$ , где  $N_A$  — степень полимеризации блока *A*. Как и для взаимонерастворимых смесей поли(*A*) и поли(*B*) (см. главу 3), движущей силой фазового расслоения является отталкивание между неодинаковыми мономерами, которое возрастает при увеличении  $\chi_{AB}$ , в отличие от уменьшения конфигурационной энтропии смешения, которая возрастает при уменьшении *N*. Чистый эффект можно выразить через произведение  $N\chi_{AB}$ : если  $N\chi_{AB}$  слишком мало, то поли(*A-b-B*) будет стремиться к образованию однородной полимерной смеси. Однако если блоки становятся несовместимыми друг с другом из-за увеличения *N* или  $\chi_{AB}$ , то они расслаиваются и образуют упорядоченные микрофазы, подобные таковым, обнаруженным в концентрированных растворах поверхностно-активных веществ.

Морфология этих смесей показывает тенденцию перехода от ламеллярного (смектического *L*) к гексагональному расположению цилиндров *C*, а затем к объемно-центрированному кубическому размещению сфер *S*, поскольку асимметрия состава сополимера  $\epsilon = |1/2 - f_A|$  увеличивается [20]. Также сообщалось о дополнительных микроструктурах. Между ламеллярной и гексагональной фазами наблюдается двойная непрерывная кубическая микрофаза, вначале идентифицированная как двойная алмазная ( $Q_{Pn3m}$ ) микроструктура [21], но позже определенная как гироидная ( $Q_{Ia3d}$ ) фаза [22].

Первые теории, описавшие фазовое поведение блок-сополимеров, применимы для очень больших  $N\chi_{AB}$  — так называемого предела сильной сегрегации, когда два

микродомена значительно различаются по составу. Эти теории [20, 23, 24] были построены на расчете межфазного натяжения между микродоменами, которое благоприятно для больших доменов, и энтропийной энергии растяжения цепей, которая существенна преимущественно для малых доменов, с последующим успешным предсказанием трансформации ламеллярных и цилиндрических фаз в сферические фазы в зависимости от асимметрии  $\epsilon$  сополимера. Другим успехом этих теорий было предсказание того, что микродомены полностью чистых  $A$  и  $B$  с линейными размерами  $d_o \approx aN^{2/3}\chi_{AB}^{1/6}$ , где  $a$  – длина мономера, разделены тонким межфазным слоем толщиной  $\xi \approx a\chi_{AB}^{-1/2}$  [23]. Микродоменное межфазное натяжение и ширина, таким образом, аналогичны таковым в бинарных смесях (см. главу 3). Эксперименты, проведенные с помощью малоуглового рентгеновского рассеяния [25], оказались в разумном согласии с этими предсказаниями.

Ключевой вывод теорий сегрегации заключается в том, что цепь блок-сополимера распространяется перпендикулярно межфазной границе и сокращается параллельно границе. Это естественное следствие баланса противоположных сил межфазного натяжения и растяжения цепи – баланса, который в тройных смесях ведет к уменьшению межфазного натяжения. Свидетельство такого растяжения было получено малоугловым рассеянием нейтронов из дейтерированных цепей при контрастных условиях сшивки, при которых рассеяние доменов эффективно подавляется [26, 27]. Геометрия образующейся микрофазы определяется в значительной степени конкуренцией между растяжением блоков  $A$  и  $B$ . Если оба блока имеют сравнимые объемные доли, то межфазная граница плоская, и формируется ламеллярная фаза. Если один блок меньше другого, то граница искривлена, и более крупный блок находится на выпуклой стороне. Искривленная межфазная граница находится в равновесии и минимизирует энергию растяжения, поскольку плоская межфазная граница потребовала бы непропорционального растяжения более длинного блока. Чем больше расхождение в объемной доле  $\epsilon$ , тем больше кривизна (то есть сферы против цилиндров).

Теории сильной сегрегации однако не способны описать переход из беспорядочного расплава в упорядоченную микрофазу при увеличении величины  $N\chi_{AB}$ . Теоретическое описание в пределе слабой сегрегации, которое успешно предсказывает существование перехода порядок-беспорядок (ППБ) поли( $A$ - $b$ - $B$ ), впервые было развито Ляйблером [28], и оно исходит из существенно более высокого критического значения произведения  $N\chi_{AB}$  для микрофазного упорядочения ( $N\chi_{AB}^* = 10,495$ ), чем аналогичная величина ( $N\chi_{AB}^* = 4$ ) для разделения фаз симметричных смесей поли $A$  и поли $B$ , в каждой из которых  $СП = N/2$ . Другими словами, степень несовместимости, необходимая для микрофазного разделения блок-сополимера, значительно выше, чем та, которая необходима для макрофазного разделения симметричной смеси гомополимеров с такими же молекулярными весами как сегменты блоков (см. главу 3). Анализ Ляйблера также предсказывает последовательность фаз в зависимости от состава блок-сополимера  $f$ , идентичную выведенной из теории сильной сегрегации. Кроме фазовой диаграммы, Ляйблер получил выражение для структурного фактора неупорядоченной фазы, который оказался в хорошем соответствии с результатами экспериментов, проведенных МУРР при условиях, да-

леких от условий перехода к упорядочению микрофаз [29–31]. Однако выявился также существенный недостаток теории Ляйблера. В соответствии с этой теорией, лишь при критическом составе — то есть при  $f_A = f_B = 0,5$  — материал может непосредственно переходить из неупорядоченного состояния в ламеллярное. При всех других составах он должен переходить сначала в кубическое, а затем в гексагональное состояние, и лишь затем (когда степень несовместимости возрастет в достаточной мере) — в ламеллярное состояние. Такого поведения однако не наблюдалось. Вместо этого для асимметричных составов возможен переход прямо из неупорядоченной фазы в подходящую каждому материалу упорядоченную фазу [32].

Последующая теоретическая разработка, осуществленная Фридриксоном и Гелфандом [33], исправила этот недостаток. В ней учтены вариации локальных составов, так что суммарные энергии взаимодействия в неупорядоченном состоянии оказываются не столь велики, как предсказывала теория среднего поля Ляйблера. Поэтому рассчитанная свободная энергия неупорядоченного состояния меньше, и материал не упорядочивается до тех пор, пока не возрастет степень несовместимости. Значение локальных флуктуаций зависит от  $N$ , потому что число соседних молекул, с которыми взаимодействует данная молекула, возрастает с  $N$ . Если  $N$  бесконечно, то локальными флуктуациями состава можно пренебречь, и мы приходим к результату Ляйблера. Поэтому  $N\chi_{AB}^*$  для симметричного сополимера выражается как возмущающее отклонение от величины среднего поля с  $N$  в отрицательной степени, а именно,  $N\chi_{AB}^* = 10,495 + 41,022 \times \bar{N}^{-1/3}$ , где  $N = 63(R3gpc)^2$  — перемасштабированная степень полимеризации, а  $pc$  — число сополимеров на единицу объема. Экспериментальные исследования ППБ, который может быть четко идентифицирован по разрыву и непрерывности вязкоупругих свойств [34] или, менее точно, по разрыву в интенсивности МУРР [35, 36], надежно подтвердили необходимость учитывать влияние флуктуаций состава в неупорядоченном состоянии как для симметричных, так и для асимметричных полимеров.

Наиболее близкая контексту этой главы проблема — поведение блок-сополимеров в упорядоченном и неупорядоченном состоянии — касается степени, до которой распрямляется конформация блок-сополимера, поскольку те же самые энергетические рассмотрения локализации межфазных границ соединений блоков и выпрямления цепей перпендикулярно межфазной границе важны при обсуждении морфологии смесей блок-сополимера с гомополимером(ами). При упорядоченном состоянии микрофазы молекулы слегка ориентированы, на что впервые указывал Иноу [20]. То же самое верно при наличии флуктуаций порядок–беспорядок в неупорядоченном состоянии. Выше мы обращали внимание на то, что когда несовместимость  $N\chi_{AB}$  высока, то теория сильной сегрегации дает точное описание распрямления цепей. Когда  $N\chi_{AB}$  мало, и когда  $N$  достаточно велико, чтобы расширение Фридриксона–Гелфанда имело место, эта теория давала количественное предсказание для растяжения блок-сополимера в неупорядоченном состоянии [37, 38]. Эти экспериментальные исследования показывают, что блок-сополимер при очень малых  $N\chi_{AB'}$ , то есть далеко от ППБ — сферический, статистический клубок. По мере увеличения несовместимости путем увеличения  $\chi_{AB}$  при фиксированных  $N$  происходит переход к растянутому клубку в изотропном состоянии при температуре, на-

много ниже той, при которой происходит ППБ. При увеличении несовместимости переходом за ППБ с растяжением клубка происходит то же самое. Как станет ясно в следующем разделе, дополнительным фактором, определяющим растяжение блок-сополимера на межфазной границе между двумя взаимонерастворимыми полимерами, является степень межфазной стабилизации гомополимера в совместимом сегменте блок-сополимера, то есть полиА в сегменте блока А.

### III. Морфология бинарных смесей блок-сополимеров и гомополимеров

При обсуждении морфологического поведения бинарной смеси гомополимера полиА и блок-сополимера поли(А-*b*-В), следует рассмотреть следующие, имеющие отношение к проблеме, термодинамические переменные:  $\chi_{AB}$ ,  $N$ ,  $f_A$ , о которых говорилось выше; концентрацию сополимера  $\phi_c$ ; степень полимеризации  $P_A$  гомополимера. Исследования с целью идентифицировать равновесные морфологии должны, в первую очередь, сопровождаться получением однородной структуры, чтобы исключить термическую предысторию материала. Однако смесевые системы часто имеют раздельные микро- или макрофазы при всех доступных температурах. В тех случаях, когда однородный расплав недостижим, необходимо применять методы растворения. Насколько это возможно, термодинамическое взаимодействие растворителя с полиА и полиВ должно быть одинаковым. При этих условиях взаимодействие между мономерами А и В экранируется растворителем, так что эффективный параметр взаимодействия будет  $\chi_{AB,s} = (1 - \phi_s)\chi_{AB}$ , где  $\phi_s$  – объемная доля растворителя. Таким образом, изменение  $\phi_s$  симбатно изменению температуры. По аналогии с термическим равновесием, удаление растворителя должно быть очень медленным и осуществляться выше температур стеклования компонентов, чтобы свести к минимуму возможность образования неравновесной морфологии.

Как правило, если для конкретной пары полимеров, характеризующихся  $P_A$ ,  $N$  и  $f_A$ , подходящая комбинация  $P_A$ ,  $N$  и  $\chi_{AB}$  (или  $\chi_{AB,s}$ ) достаточно мала, чтобы несовместимость была слабой, полиА и поли(А-*b*-В) будут полностью взаимно растворимыми, то есть они образуют однородное состояние. По мере возрастания  $\chi_{AB}$  (при изменении температуры или удалении растворителя) происходит либо микрофазное упорядочение, при котором блоки А и В разделяются, либо макрофазное упорядочение, при котором разделяются сополимер и гомополимер (табл. 15.1).

Если  $P_A$ ,  $N_A$  и  $N_B$  сравнимы (и  $\phi_c$  не близко к единице), то макрофазное разделение (процесс 2 в табл. 15.1) более вероятно, и оно происходит, когда  $\chi_{AB}$  достигает величины, отвечающей бинальному или спинодальному пределу, как для любой смеси сополимеров [39]. В случае среднего поля (см. главу 3)

$$\chi_{eff} = \chi_{AB}(f_B - f_A f_B). \quad (15.1a)$$

Спинодальное условие определяется как:

$$2(\chi_{eff}N)_{spinodal} = \frac{1}{\phi_c} + \frac{N}{P_A} \cdot \frac{1}{1 - \phi_c}, \quad (15.1b)$$

где критическая точка

$$\phi_c^* = \frac{1}{1 + \sqrt{N/P_A}} \quad (15.1c)$$

и

$$(\chi_{eff}N_{eff})^* = 2, \quad (15.1d)$$

где

$$N_{eff} = \frac{4NP_A}{(\sqrt{N} + \sqrt{P_A})^2} \quad (15.1e)$$

**Таблица 15.1. Две возможных последовательности переходов в бинарных смесях сополимера  $A-b-B$  с гомополимером  $hA$  при увеличении параметра взаимодействия  $\chi_{AB}$  слева направо. Следуя Ловенхаупту с сотр. [46], символом  $+$  обозначаем взаиморастворимость, а символами  $|$  и  $\parallel$  — разделение микро- и макрофаз**

	Первичный переход	Вторичный переход	Третичный переход
Гомогенный расплав или раствор:	процесс 1, микро $hA + bA bB$	процесс 1', макро $hA \parallel bA bB$	
$hA + bA + bB$	процесс 2, макро $hA \parallel bA + bB$	процесс 2', микро $hA \parallel bA bB$	процесс 2», микрофазная дисперсия $hA + bA bB$

Вблизи спинодали (то есть уравнения (15.1b)), система расслаивается (процесс 2 в табл. 15.1) с образованием двух неупорядоченных жидких фаз  $L_1$  и  $L_2$  — соответственно одна обогащена сополимером, а другая гомополимером. При дальнейшем увеличении несовместимости следует ожидать, что упорядоченная микрофаза блок-сополимера  $M_1$  может образовать фазу  $L_1$  (процесс 2' в табл. 15.1), и что неупорядоченная (мицеллярная) фаза микрофаза  $M_2$  образует фазу  $L_2$ . Разумеется, детали фазовой диаграммы такой смеси будут сильно зависеть от точных значений величин  $P_A$ ,  $N$  и  $f_A$ . Будет ли иметь место последовательность 1 или 2 также зависит от  $\phi_c$ , что будет проиллюстрировано следующим примером.

## А. Экспериментальные исследования

**1. Морфология в объеме.** Рое с сотр. исследовали строение фазовых диаграмм указанных выше смесей с помощью сочетания методов рассеяния рентгеновских лучей и светорассеяния [40]. Пример фазовой диаграммы системы поли(стирол- $b$ -бутадиен)–гомополистирол, или (ПС- $b$ -ПБ)– $h$ ПС, показан на рис. 15.1 для смеси

блок-сополимера с  $N = 424$  и  $f_s = 0,24$  (объемная доля ПС) и гомополистирола ( $h$ ПС) с  $P_s = 32$  при одинаковом объеме мономеров  $v_s = v_B = 118 \text{ \AA}^3$  [19]. При 48% содержания структур 1-2 в сегменте бутадиена,  $\chi_{SB} = 0,030 + 7,1/T$  [41]. Эта фазовая диаграмма имеет верхнюю критическую температуру раствора (ВКТР) примерно при  $T = 250^\circ\text{C}$  ( $\chi_{eff} N_{eff} = 2,0$ ; см. уравнение (15.1)) и ППБ чистого блок-сополимера происходит при  $140^\circ\text{C}$  ( $\chi N = 20$  в согласии с молекулярным весом и асимметрией блок-сополимера).

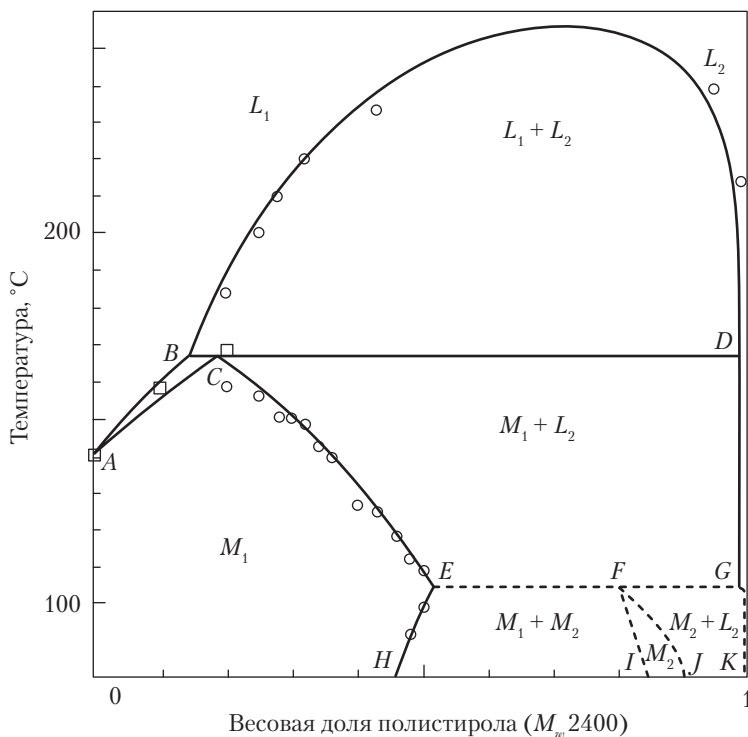


Рис. 15.1. Фазовая диаграмма бинарной смеси, содержащей  $h$ ПС и ПС- $b$ -ПБ, определенная по измерениям точки помутнения (кружочки). Часть фазовой диаграммы, относящаяся к мицеллярной фазе  $M_2$ , обозначена пунктиром, тем самым показывая, что ее точное положение не определено [40]

При добавлении небольших количеств  $h$ ПС, ППБ возрастает примерно до  $166^\circ\text{C}$ . Здесь упорядоченная микрофаза состоит из ламелей, в которых блок ПС содержит растворенный  $h$ ПС, что проявляется в увеличении протяженности ламелли расстояния. Линия  $CE$  показывает, что растворимость гомополимера в упорядоченной микрофазе блок-сополимера растет достаточно быстро при уменьшении температуры из-за увеличения микросегрегации внутри микрофазы. Предел рас-

творимости гомополимера в упорядоченной микрофазе имеет перегиб в точке  $E$ , указывающий на присутствие эвтектической температуры, что интерпретировалось Рое с сотр. [40] как место образования мицеллярной фазы  $M_2$ . При температурах ниже точки  $E$ , появление мицелл уменьшает количество сополимера в упорядоченной микрофазе  $M_1$ . Этот эффект аналогичен конкуренции между образованием мицелл и адсорбцией на межфазных границах смеси полиА-полиВ, о чем мы будем говорить в разделе IV, обсуждая отсутствие эмульгирования.

В области фазовой диаграммы, обозначенной на рис. 15.1 как АСЕН, существует единственная упорядоченная микрофаза  $M_1$ , содержащая  $h$ ПС, растворимый в полистирольном микродомене блок-сополимера. Следует ожидать, что при растворении гомополимера полиА в блок-сополимере поли(А- $b$ -В), размеры микродомена будут увеличиваться. Гомополимер может вызывать расширение ламелей как перпендикулярно (рис. 15.2), так и параллельно или в боковом направлении (рис. 15.3) их границам. Количественные исследования изменения междоменного расстояния  $d$  методом МУРР [42, 43] (рис. 15.2) проводились для сополимера полистирол- $b$ -полиизопрена (ПС- $b$ -ПИ) с  $N = 453$  (при одинаковом объеме мономеров  $v_s = v_i = 118 \text{ \AA}^3$ ; см. [19]) при растворении  $h$ ПС различного молекулярного веса. Символами  $S$ ,  $C$  и  $L$  (рис. 15.2) обозначены, соответственно, морфологии, представленные сферами, цилиндрами, ламелями. Имеется несколько интересных моментов. Во-первых, для каждой смеси  $d$  растет объемная доля гомополимера, то есть,  $\phi_{hPS} = 1 - \phi_c$ , что отражает растворимость гомополимера. Как указывали Хашимото с сотр. [42], из простых объемных представлений можно определить боковое набухание блок-сополимера. Таким образом, для ламелей, гексагонально упакованных цилиндров и сфер при гранецентрической кубической упаковке можно написать соответственно

$$\frac{d}{d_o} = \frac{\sigma}{\sigma_o} \frac{1}{\phi_c}; \quad \frac{d}{d_o} = \frac{\sigma}{\sigma_o} \sqrt{\frac{\frac{2}{\sqrt{3}}\pi f}{\phi_c}} \quad \text{и} \quad \frac{d}{d_o} = \frac{\sigma}{\sigma_o} \left( \frac{\frac{27\sqrt{3}}{8}\pi f^2}{\phi_c} \right)^{1/3}. \quad (15.2)$$

Поскольку  $f$  и  $\phi_c$  известны, безразмерную плотность поверхности сополимера на границе микродомена можно определить из  $d$  до и после добавления гомополимера. Далее, среднее расстояние между точками соединения сополимера — это просто  $\delta = a\sigma^{-1/2}$ . Поэтому относительное боковое расширение сополимера  $\Delta\delta/\delta = (\delta - \delta_o)/\delta_o$  (рис. 15.3) можно рассчитать из данных рис. 15.2.

Во-вторых, эти данные показывают, что для данной объемной доли растворенного гомополимера степень поперечного набухания быстро увеличивается с ростом молекулярно-весового отношения блока ПС к  $h$ ПС,  $N_s/P_s$ ; ниже мы приравняем это отношение «силе набухания»,  $S_s$  (см. уравнение (15.8)). По мере увеличения бокового набухания  $d$  уменьшается, что указывает на перераспределение гомополимера внутри микродомена. Боковое расширение подразумевает, что гомополимер проникает в плоскость соединения. Когда сила набухания и проникновения слабые,  $h$ ПС сегрегирует в середину микродоменов ПС, увеличивая междоменные расстояния. Поэтому важно осознавать, что большое увеличение  $d$  не обязательно указывает на большое расширение блок-сополимера перпендикулярно границе между доме-

нами. Скорее можно считать, что расширение сополимера нормально к границе пропорционально боковому расширению. Эти исследования [42] показывают, что чем больше величина  $P_s$  растет относительно  $N_s$ , тем меньше взаиморастворимы  $h$ ПС и блок ПС; следовательно, сополимер усаживается, и цепи  $h$ ПС стремятся сегрегироваться в середине микродоменов ПС или даже быть полностью вытолкнутыми из микродоменов с образованием макроскопической фазы, как было показано в морфологическом исследовании ПС-*b*-ПБ [44]. Подобные принципы управляют межфазной растворимостью в смесях со стимулированной совместимостью (см. раздел IV). Высокомолекулярный полимер растворяет «гребень» в меньшей степени, что ведет к так называемому «пределу сухого гребня» [11]. Как будет показано ниже (уравнение (15.8)), причина этого эффекта заключается в том, что энтропия смешения  $h$ ПС с блоком ПС уменьшается при уменьшении отношения  $N_s/P_s$ .

Влияние силы набухания теперь можно проиллюстрировать количественно посредством дальнейшего анализа этих данных [42, 43]. Исходя из допущения об одинаковой растворимости, то есть малой  $P_A$  или большой силе набухания  $S_A = N_A/P_A$ , расстояние между точками соединения связано с концентрацией блок-сополимера простым соотношением [43]:

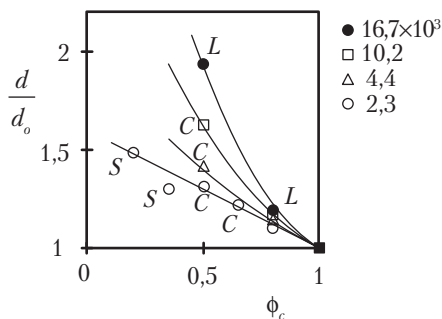


Рис. 15.2. Междоменное расстояние по отношению к таковому для чистого блок-сополимера ПС–ПИ ( $M_n = 31,6 \times 10^3$ ,  $f_s = 0,48$  и  $d_o = 26,7$  нм) в зависимости от объемной доли блок-сополимера  $\phi_c$  для смесей с  $h$ ПС, имеющими различные молекулярные веса (указаны) [42]

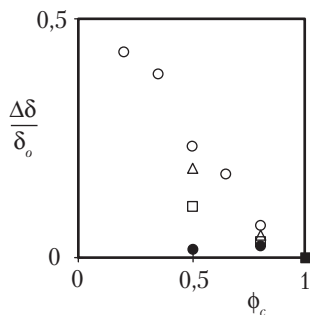


Рис. 15.3. Боковое расширение сополимера,  $\Delta\delta/\delta_o$ , рассчитанное из данных рис. 15.2. Символы такие же, как на рис. 15.2 [42]



$$\delta/\delta_o = \phi_c^{-1/3}, \quad (15.3a)$$

или, что то же,

$$\delta/\delta_o = \phi_c^{-1/3} - 1, \quad (15.3b)$$

Уравнение (15.3) предполагает, что сополимер расширяется изотропно. (Заметим, что сополимер остается вытянутым нормально к границе микродомена, то есть  $d > \delta$ ; проще говоря, каждый домен расширяется в одинаковой степени.) По мере увеличения молекулярного веса и уменьшения величины  $S_A$  поперечное расширение уменьшается. Этот эффект можно учесть эмпирически, умножив уравнение (15.3b) на функцию  $S$ , то есть  $\{\mathfrak{S}\}(S_A)$ , и получив

$$\delta/\delta_o = (\phi_c^{-1/3} - 1)\{\mathfrak{S}\}(S_A), \quad (15.4)$$

так что  $\{\mathfrak{S}\}(S_A)$  равно нулю для величин  $S_A$ , меньших или равных единице, и возрастает до единицы при высоких значениях  $S_A$ . Для промежуточных величин  $S_A$  — примерно от единицы до семи — задание  $\{\mathfrak{S}\}(S_A) = ((S_A - 1)/6,8)^{1/3}$  получим хорошее совпадение с данными, представленными Хашимото с сотр. (рис. 15.4). Замечательно, что независимо от морфологии микродомена и от того, один или два гомополимера добавляются, увеличение бокового расстояния  $\Delta\delta/\delta$  описывается теми же самыми функциями  $\phi_c$  и  $S$ ; (рис. 15.4).

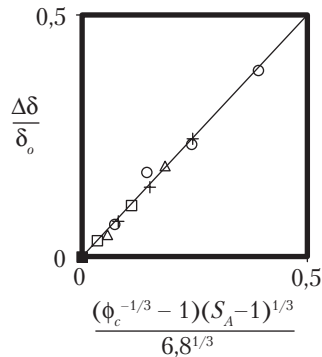


Рис. 15.4. Данные рис. 15.3, перестроенные в зависимости от  $(\phi_c^{-1/3} - 1)\{\mathfrak{S}\}(S_A)$ . Символы такие же, как на рис. 15.2. Кроме того, символами + показаны данные, полученные в опытах на тройных смесях [43], с симметричной силой набухания

Это одинаковое поведение удивительно, учитывая значительное различие в симметрии между двойными и тройными смесями. В симметричных тройных смесях, в которых сополимер и солибилизация каждого блока симметричны, все микродомены растут одинаково, и поэтому фаза остается ламеллярной, а общее расстояние  $d$  возрастает намного больше, чем в бинарной смеси [43]. Анализ профилей МУРР

бинарных смесей [42], однако, показывает, что сольubilизация  $h$ ПС в домены ПС вызывают увеличение толщины ламелей ПС  $d_s$ , но уменьшение толщины ламелей полиизопрена (ПИ)  $d_i$ . Эта ситуация является следствием того факта, что сольubilизация  $h$ ПС в блок ПС вызывает увеличение среднего расстояния между точками соединения  $\delta$ , что необходимо требует, чтобы конформации блока ПИ выстраивались нормально к границе, чтобы поддерживалась постоянная плотность. В этом отношении на рис. 15.2 присутствует еще одна интересная черта, а именно то, что при увеличении  $\phi_{hPS}$  связанное с ним уменьшение  $d_i$  вызывает повышенное сжатие конформации цепей ПИ. Соответствующая «нагрузка» на свободную энергию цепей ПИ может быть смягчена морфологическим переходом от плоской к искривленной межфазной границе, то есть от ламелей к цилиндрам. Подобным образом на рис. 15.2 переходы от ламеллярной к цилиндрической, и от цилиндрической к сферической морфологии происходят при фиксированной  $\phi_{hPS} = 0,5$  с уменьшением молекулярного веса  $h$ ПС. Эти переходы можно объяснить тем, что по мере того, как молекулярный вес  $h$ ПС уменьшается при фиксированной  $\phi_{hPS}$ , сила набухания возрастает, боковое расширение сополимера  $\Delta\delta/\delta_0$  увеличивается (рис. 15.3) и уменьшение  $d_i$  вновь вызывает переход от плоской к искривленной межфазной границе, чтобы минимизировать увеличение конформационной энергии.

Вини с сотр. [44] указывали, что отношение  $P_s/N_s$  также оказывает сильное влияние на форму микродоменов в неупорядоченных смесях, содержащих мицеллы, в которых  $\phi_c$  невелика. Когда  $\phi_c = 0,14$ , наблюдаются следующие морфологии: неупорядоченные сферические мицеллы при  $P_s/N_s = 0,18$  и  $0,41$ ; неупорядоченные цилиндрические мицеллы при  $P_s/N_s = 0,71$ ; неупорядоченные ламеллярные мицеллы или визикулы при  $P_s/N_s = 0,7$ . Эти морфологические изменения вновь согласуются с принципами, о которых мы говорили при обсуждении упорядоченных микрофаз. При увеличении  $P_s/N_s$  сила набухания  $h$ ПС возрастает, площадь поверхности в расчете на блоковое соединение увеличивается, и блок ПБ вынужден сжиматься, чтобы сохранить объем. Эта конформационная нагрузка компенсируется искривлением границ, с трансформацией морфологии от ламелей к цилиндрам и к сферам.

В то время как Рое с сотр. [40] демонстрировали макрофазное разделение жидкость–жидкость (процесс 2 в табл. 15.1), при котором обогащенная блок-сополимером макрофаза испытывает микрофазное разделение (процесс 2' в табл. 15.1) — так называемое «микрофазное разделение, индуцированное макрофазой» [45] — Ловенхаупт с сотр. [46] продемонстрировали макрофазное разделение после микрофазного разделения (то есть процессы 1 и 1' в табл. 15.1). Довольно большое число морфологических исследований было выполнено на смесях полистирол- $b$ -полиметилметакрилат (ПС- $b$ -ПММА) с гомополиметилметакрилатом ( $h$ ПММА). Фазовая диаграмма этой смеси проявляет разнообразные морфологии микро- и макрофаз, которые зависят от традиционных переменных  $P_A$ ,  $N$  и  $f$ . Для смеси с  $P_{ПММА} = 1610$ ,  $N = 1860$ ,  $P_{ММА}/N = 0,87$ ,  $f_s = 0,47$  и  $P_{ММА}/N_{ММА} = 1,7$  при высоких температурах формируются однородные микрофазы, которые могут быть мицеллярными или ламеллярными в зависимости от концентрации блок-сополимера. При снижении температуры высаживания раствора наблюдалось макрофазное разделение. Эта работа показывает, что системы с микрофазным разделением, как мицеллярные, так и упорядоченные,

могут испытывать макрофазное разделение за счет агрегации микродоменов. Эффект возникает, когда сила набухания гомополимера слабая (то есть, в пределе сухого гребня, когда  $P_{\text{ММА}} > N_{\text{ММА}}$ ), потому что гребни сополимера притягиваются один к другому и выталкивают гомополимер [47, 48].

Теперь рассмотрим смеси типа поли( $X$ - $b$ - $B$ )-поли $A$ , где взаимодействие между  $A$  и  $B$  и между  $X$  и  $B$  — эндотермическое ( $\chi_{AB} > 0$  и  $\chi_{XB} > 0$ ), но между  $A$  и  $X$  — экзотермическое, то есть  $\chi_{AX} < 0$ . Ожидалось, что такие смеси будут проявлять морфологическое поведение, подобное поведению систем поли( $A$ - $b$ - $B$ )-поли $A$ , но что сила набухания поли $A$  в сегменте  $X$  блока будет усиливаться за счет экзотермического взаимодействия между ними [46, 49, 50]. Такер с сотр. [51] оценили влияние такого экзотермического взаимодействия на сольюбилизацию полифениленоксида (ПФО), в блоках стирола тройного блок-сополимера полистирол- $b$ -полибутадиен- $b$ -полистирол (СБС). Усредненная степень сольюбилизации ПФО в блоках ПС определялась по изменениям температур стеклования, измеренным методом ДСК. Эти эксперименты показали, что сольюбилизация ПФО увеличена по сравнению с таковой для  $h$ ПС в блоке ПС. При этом степень сольюбилизации было нечувствительна к изменениям в  $P_{\text{ПФО}}$ . Стоит заметить, что можно было получить хорошую растворимость даже когда молекулярно-весовое отношение гомополимера к блоку  $P_{\text{ПФО}}/N_s$  было намного больше единицы. Напротив, сольюбилизация заметно зависела от величины  $N_s$ . Плохая растворимость наблюдалась при малых  $N_s$ , о чем свидетельствовало появление двух температур стеклования и макроскопическое разделение фаз сополимера и ПФО [51]. Вывод о том, что степень сольюбилизации сильно зависит от молекулярного веса сегмента блока сополимера  $N_x$ , но не существенно — от молекулярного веса гомополимера  $P_A$  (в отличие от смесей поли $A$ /поли( $A$ - $b$ - $B$ ), для которых молекулярные веса одинаково важны), основан на расчете силы граничного набухания, который представлен в разделе III.B [52].

Следовательно, экзотермическое смешение между сегментом блока и гомополимером должно заметно влиять на морфологию смеси. Например, при фиксированном отношении молекулярных весов между поли $A$  и блоком  $X$ ,  $P_A/N_x$  и при фиксированных значениях состава сополимера  $f_x$  и концентрации смеси  $\phi_h = 1 - \phi_c$  увеличение экзотермического взаимодействия  $\chi_{AX}$  должно производить морфологические изменения, связанные с набуханием сегмента блока  $X$ . Такой эффект демонстрировался в смесях поливинилхлорида (ПВХ) и полистирол- $b$ -полиметилметакрилата (ПС- $b$ -ПММА) [52], в которых имеется экзотермическое взаимодействие между сегментом блока ПММА и ПВХ. В этом исследовании [52] смесь, содержащая относительно высокомолекулярный ПВХ, сравнивалась с двумя смесями, содержащими гомополимер ПММА и такой же блок-сополимер. В последнем случае, при  $N_{\text{ММА}}/P_{\text{ММА}} = 1,4$  в смеси происходило разделение только микрофаз, а при  $N_{\text{ММА}}/P_{\text{ММА}} = 0,3$  наблюдалось также макрофазное разделение. Однако в смеси, содержащей гомополимер ПВХ, было только микрофазное разделение даже несмотря на большой молекулярный вес ПВХ (а именно,  $N_{\text{ММА}}/P_{\text{ПВХ}} = 0,27$ ), и несовместимость ПВХ с ПС была высокой.

Значимость экзотермического граничного смешения также демонстрировалась на смесях полистирол- $b$ -полиметилметакрилата (ПС- $b$ -ПММА) со статистическим

сополимером стирол-акрилонитрил (САН) [50, 53], в которых взаимодействие между ПС и ПММА, и между ПС и САН – отталкивающие, а взаимодействие между ПММА и САН является экзотермическим для сополимеров САН с содержанием акрилонитрила (АН) от 9 до 33% [54, 55]. Последняя смесевая система особенно интересна тем, что сила экзотермического взаимодействия  $\chi_{\text{САН-ПММА}}$  может равномерно изменяться от максимального при содержании АН 15% (САН-15) до нулевого при содержании АН 33% (САН-33), если  $P_{\text{САН}}$ ,  $N$ ,  $f_{\text{ПММА}}$  и  $\phi_{\text{САН}}$  поддерживаются приблизительно постоянными. Таким образом, для смеси, в которой  $\phi_{\text{САН}} = 0,5$  [50], наблюдается систематическое изменение морфологии от САН-15, который состоит из мелких сферических мицелл, до более крупных сфер в САН-26, и до смеси сфер и цилиндров в САН-29 и САН-33, что аналогично изменению формы мицелл, которое происходит при изменении относительных молекулярных весов смесей без экзотермических взаимодействий [44]. Эти изменения соответствуют ожиданию того, что в САН-15 набухание блока ПММА максимально, и поверхностная плотность сополимера  $\sigma$  минимальна, и поэтому блок ПС вынужден сжиматься нормально к межфазной границе, чтобы поддерживать постоянную плотность. При увеличении содержания АН в САН и при поддержании  $P_{\text{САН}}/N_{\text{ПММА}}$ ,  $f_{\text{ПММА}}$  и  $\phi_{\text{САН}}$  приблизительно постоянными, набухание блока ПММА уменьшается, и наблюдается переход к укрупненным сферам, а затем к цилиндрическим мицеллам. Кроме того, было замечено, что набухание блока ПММА посредством САН-15 и САН-26 было явно больше, чем производимое гомополимером ПММА с гораздо более низким молекулярным весом [50]. Подобным образом, Ловенхаупт с сотр. [46] обнаружили, что различные смеси типа поли(*X-b-B*)-полиА образуют прозрачные пленки с мицеллярной структурой, если  $P_A/N > 1$ , то есть при условиях, при которых смеси типа поли(*A-b-B*)-полиА дают непрозрачные пленки с макрофазной морфологией.

**2. Поверхностная сегрегация блок-сополимеров.** Рассматривая объемную морфологию бинарных смесей, мы познакомились с факторами, влияющими на сольбилизацию гомополимера внутри блок-сополимеров. Поверхностная сегрегация изучалась непосредственно. Для смесей полиА-поли(*A-b-B*) возможны две различные ситуации: любой сегмент *A* или *B* может превалировать на поверхности из-за различия в поверхностной энергии. Например, изучались смеси ПС–(ПС-*b*-ПММА) на их границе с силиконовой подложкой [56], где энергия минимизируется контактом с ПММА, обнаруженным только в блок-сополимере. С другой стороны, смеси ПС–ПС-*b*-PVP изучались на их границе с воздухом [57], где энергия минимизовалась контактом с ПС, который содержался как в гомополимере, так и в сополимере. Поэтому, в то время как в первом случае имеется очевидная движущая сила поверхностной сегрегации, в последнем случае такая сила отсутствует. Также не наблюдалось адсорбции при объемных концентрациях сополимера ниже критической концентрации мицеллообразования (ККМ) (рис. 15.5, *b*). Выше ККМ, однако, имеется взаимодействие притяжения между короной мицеллы и поверхностью, особенно, если сила набухания гомополимера ПС небольшая, то есть  $N_s < P_s$ . В этом случае имеется поверхностная адсорбция мицелл. Кроме того, как говорилось выше, при  $N_s < P_s$  мицеллы вступают в агрегацию между собой, вызывая дальнейшее накопление мицелл сополимера на поверхности.

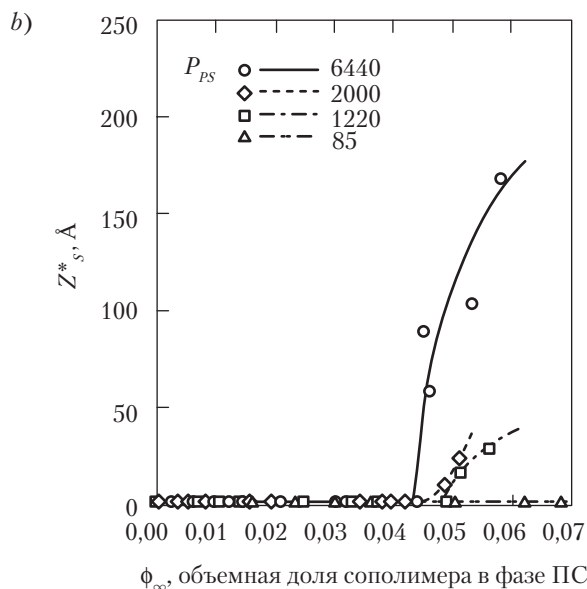
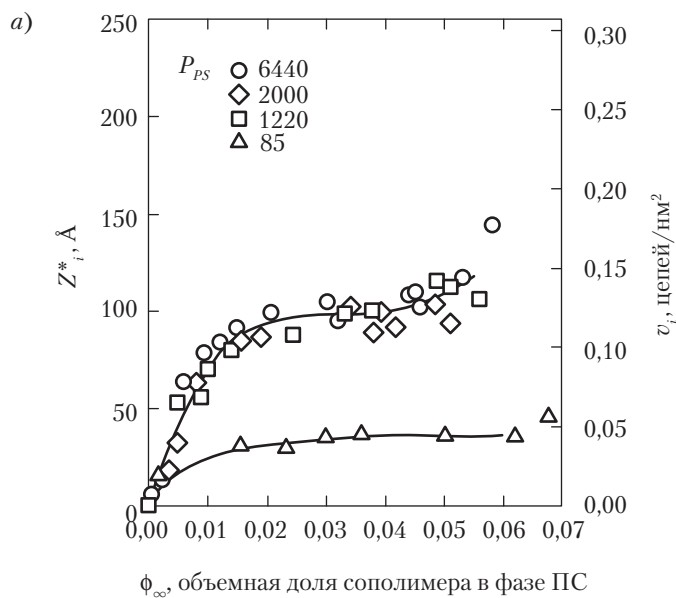


Рис. 15.5. Избыток на границе и поверхностная плотность цепей сополимера в тройной смеси на (a) внутренней границе смеси; (b) внешней поверхности для различных значений  $PS$  (показаны на рисунке) и при фиксированных  $N_s = 391$ ,  $N_{VP} = 68$  и  $P_{VP} = 5120$ , отвечающим условиям сухого гребня, за исключением  $PS$  при самом низком молекулярном весе [57]

Когда к границе притягивается только сегмент  $B$ , поверхностная сегрегация возникает даже при самых малых концентрациях блок-сополимера в объеме [56]. (Тройные смеси поли $A$ -поли $(A-b-B)$ -поли $B$  (рис. 15.5) можно рассматривать как специфический тип бинарной смеси, если растворимость сополимера намного выше в одной фазе (например,  $hA$ ), чем в другой [57]. Сополимер из этой фазы будет адсорбироваться на границе между  $hA$  и  $hB$ . Количество адсорбированного сополимера  $\sigma$  растет с концентрацией, пока поверхность не будет насыщена, и поверхностная плотность сополимера на межфазной границе выравнивается (рис. 15.5) [57]. Как уровень насыщения  $\sigma_{sat}$ , так и начальный наклон являются мерами граничной активности сополимера.  $\chi_{AB} N_B$  действует как дополнительная движущая сила для фазовой сегрегации, так что начальный наклон изотермы пропорционален  $\exp(\chi_{AB} N_B)$  [56, 58]. Поверхностная сегрегация блока  $B$  в бинарных смесях ПС-(ПС- $b$ -PI) также изучалась [59], и было и показано, что начальный наклон изотермы также пропорционален  $\exp(-N_B/P_A)$ .  $\sigma_{sat}$  зависит от конкурирующих факторов, таких как мицеллообразование и макрофазное разделение в блок-сополимере. Последнему процессу заметно благоприятствует условие  $P_A > N$ , о чем говорилось выше [46], а мицеллообразованию благоприятствует асимметричная сила набухания, что мы обсудим более подробно в разделе IV в контексте тройных смесей.

## Б. Теоретическое моделирование

Как ясно из проведенного обсуждения, фундаментальным явлением, определяющим морфологию бинарной смеси блок-сополимера и гомополимера, является сольубилизация гомополимера в совместимый сегмент блока. Как будет подробно показано ниже, то же самое свойство определяет эффективность блок-сополимера при эмульгировании смеси взаимонерастворимых полимеров. Первые теоретические попытки предсказания сольубилизации поли $A$  в поли $(A-b-B)$  были сделаны Майером [60], который сумел правильно предсказать тенденцию при сольубилизации как функцию  $P_A$  и  $N$ , однако он недооценил уровень растворимости в несколько раз. Хонг и Ноланди [10] и Уайтмор и Ноланди [61] исследовали границу между макрофазным и микрофазным разделением, и предсказал в согласии с экспериментом, что макрофазное разделение происходит, когда длина цепей поли $A$  превышает таковую блоков  $A$ . Для смесей поли $(X-b-B)$ -поли $A$  Такер и Пол [49] рассчитали сольубилизацию поли $A$  в  $\text{poly}(X-b-B)$  и показали, что наличие экзотермического взаимодействия между ними существенно повышает степень сольубилизации поли $A$  в блоке  $X$ .

**1. Мицеллообразование и интенсивность межфазного набухания.** Явление мицеллообразования тесно связано с поверхностной и граничной адсорбцией, и оба они связаны с растворимостью сополимера. ККМ рассчитывается, исходя из стабильности мицелл относительно гомогенной фазы [62, 63]. Свободная энергия мицелл — это баланс межфазной энергии, энергии растяжения цепей и энергии сольубилизации короны. Рассматривая вначале сферические мицеллы, сердцевина которых включает сегменты блока  $B$ , эти теории предсказали увеличение ККМ по мере уменьшения  $P_A/N_A$  (для блок-сополимера фиксированного состава  $f_A$ ). Затем был

учтен эффект энтальпийного взаимодействия в смесях полиА-поли(Х-Ь-В) [53], что привело к следующему выражению для ККМ, в котором  $\eta$  – объемная доля блока Х в короне (которая предполагается однородной):

$$\phi_{cmc} \approx \exp(-\chi_{XB}N_B - \chi_{XA}N_X\eta + N/P_A - 1). \quad (15.5)$$

В количественном отношении эти предсказания (уравнение (15.5)) находятся в согласии с экспериментальными наблюдениями [53]. Однако в нескольких случаях, для которых были выполнены количественные сравнения [57, 64], предсказанные величины оказались намного ниже определенных на опыте. Численные расчеты методом самосогласованного поля более точно предсказывают ККМ благодаря ослаблению ограничения равномерного растяжения цепей [57]. Сравнение результатов расчета (уравнение (15.5)) с экспериментальными данными, которые обсуждалось в предыдущем разделе [56, 59], обнаруживает, что начальный наклон изотермы поглощения [56, 59] пропорционален обратной величине  $\phi_{ККМ}$ , что согласуется с представлением о том, что адсорбированный полимерный слой лежит на поверхности мицеллы [65].

Теоретическое исследование Майеса и Де ла Круза [66] идет дальше, рассматривая возможность того, что может произойти изменение морфологии мицеллы, в частности может произойти переход от сферической к цилиндрической морфологии. Их анализ показывает, что, в согласии с экспериментальными результатами [44, 64], цилиндрическая морфология становится более стабильной при увеличении  $P_A/N_A$  или когда увеличивается  $\chi_{AB}$  или молекулярный вес блока В уменьшается по отношению к молекулярному весу блока А.

Основная движущая сила микроструктурных изменений возникает из-за конкурирующих вкладов свободной энергии смешения полиА с блоком А и уменьшения энтропии при набухании блок-сополимера. В пределе сильной сегрегации этот процесс адекватен расчету отношения набухания полимерной цепи, привитой на непроницаемую стенку, что часто называется «полимерным гребнем». Атермический случай был рассмотрен Александером [67], ДеЖенном [68] и Лейблером [11]. К ситуации, в которой имеется экзотермическое смешение между гребнем и матрицей, впоследствии обращались Браун с сотр. [69, 70] и Адедейи с сотр. [52]. Можно ожидать, что эти аргументы на основе энергетического баланса будут справедливы при высокой поверхностной плотности  $\sigma$  слабо взаимодействующих цепей [71]. Все цепи предполагаются идентичными, так что ступенчатый концентрационный профиль представляет самую грубую аппроксимацию грубых зерен. Хотя модели самосогласованного поля предсказывают гребенчатый концентрационный профиль более точно, его характерная толщина, тем не менее, также масштабируется с  $\sigma$  и  $N$  [71].

Рассмотрим цепи полимера полиХ, плотно привитые на поверхность и находящиеся в контакте с А. Баланс свободной энергии в расчете на привитую цепь дается суммой энергии растяжения и энтропии и энтальпии смешения, соответственно, как:

$$\frac{F}{kT} \approx \frac{L^2}{a^2 N_X} + \frac{L\delta^2}{a^3} \frac{\phi_p}{P_A} \ln \phi_p + \chi_{XA} N_X \phi_p, \quad (15.6)$$



где  $\phi_p$  — концентрация свободных цепей в граничном слое;  $\delta$  — среднее расстояние между прививками.

Отметим, что трансляционная энтропия смешения для свободных цепей полиА (второй член в уравнении (15.6)) равна нулю для привитых цепей. Также обратим внимание на то, что это выражение несправедливо, когда  $P_A > N_X$ , поскольку в этом случае только сегменты свободных цепей могут встроиться в гребень; иначе говоря, остается только энтропия сегментального смешения. Свободная энергия минимизируется в соответствии с ограничением  $\phi_p = 1 - Na^3/(L\delta^2)$ , и после упрощения уравнение принимает вид:

$$L = \left( \frac{N_X}{4P_A} - \frac{N_X \chi_{AX}}{2} \right)^{1/3} a(\sigma N^2)^{1/3}, \quad (15.7)$$

которое может быть переписано в более компактной форме:

$$S_A = \left( \frac{L}{L_{ref}} \right)^3 = \frac{N_X}{P_A} - 2N_X \chi_{AX}, \quad (15.8)$$

где  $L_{ref} = a(\sigma N_X^2/4)^{1/3}$  — длин гребня сегмента полиХ чистого, симметричного блок-сополимера поли(X-b-B);  $S_A$  обозначает силу набухания полиА в блоке полиХ.

В этом подходе точки прививки рассматриваются как фиксированные, в то время как в смесях блок-сополимеров боковое расстояние между соединениями  $\delta$  варьируется, что видно на рис. 15.3. В этом случае, было показано, что сила набухания также адекватно описывается боковым расширением. Как отмечалось выше (см. рис. 15.2 и 15.3), расширение собственно полимера является относительно изотропным, как параллельно, так и нормально к границе микродомена.

Также отметим, что сила набухания влияет на стабильность мицелл, а не только на их форму [66], на что указывает подобие членов уравнений (15.5) и (15.8). Уравнение (15.8) показывает, что когда молекулярный вес  $P_A$  матрицы больше молекулярного веса короны блок-сополимера  $N_X$ , для набухания требуется благоприятное энтальпийное взаимодействие гребня (или короны мицеллы), а энтальпийное набухание усиливается при увеличении  $N_X$  в согласии с наблюдениями Такера с сотр. [51]. С точки зрения сегодняшнего понимания молекулярных механизмов, определяющих морфологию мицелл, ясно, что уравнение (15.8) предсказывает, что экзотермическое взаимодействие между короной мицеллы и матрицей при фиксированном отношении  $P_A/N_A$  будет усиливать сольюбилизации матрицы в корону, увеличивая толщину короны и боковое расстояние между точками соединений, уменьшая радиус сердцевины и снижая число мицелл в агрегатах. Такой эффект наблюдался экспериментально [50, 72]. Кроме того, для данных  $P_A/N_A$  и  $\phi_h$  в случае цилиндрической морфологии мицелл уравнение (15.8) предполагает, что увеличение экзотермического взаимодействия может вызвать переход к сферическим мицеллам — этот результат также количественно совпадает с экспериментальными данными [50].

**2. Микро- и макрофазные переходы.** Сила набухания не только влияет на морфологию мицелл, но также и на общее фазовое поведение бинарных смесей — факт,



который во многом определяет граничную активность блок-сополимера в тройных смесях. Танака и Хашимото [45] первыми рассчитали спинодальные границы для микро- и макрофазного разделения (уравнение (15.1)). Уравнения базируются на приближении статистической фазы [28, 73] при описании структуры (то есть флуктуаций состава и, следовательно, свободной энергии) неупорядоченного «гомогенного» расплава. Также использовалось альтернативное приближение Орнштейна–Цернике [74, 75]. Свободная энергия в неупорядоченной «гомогенной» фазе может быть минимизирована спектром флуктуаций, волновой вектор пика рассеяния которого либо равен нулю, либо имеет конечное значение примерно  $1/R_g$ , что ведет либо к макрофазному, либо микрофазному разделению, соответственно. Поскольку эти спектральные пики лежат вдали от перехода, теория среднего поля может предсказать относительный вклад микро- и макрофазных переходов [76], даже если условия возникновения (то есть критическое  $\chi N$ ) не предсказываются количественно. Это различие между макро- и микрофазным разделением сополимера важно для функциональных свойств смеси, которые, как ожидается, должны улучшаться при превалировании микрофазного разделения, особенно при малых  $\phi_c$ . Интерес в случае тройных смесей также представляет концентрация  $\phi_c^*$ , которая обуславливает переход от преимущественно макрофазы к преимущественно микрофазе, и в разделе IV мы обсудим особое значение  $\phi_c^*$ , которое определяет точку Лифшица.

Ловенхаупт и Гелман [46, 75, 77] впоследствии углубили расчеты Хашимото с соотр. (см., например, [45]) и подробно исследовали фазовое поведение бинарных смесей блок-сополимера и гомополимера (а именно, в смесях поли(*A-b-B*)-поли*A* и поли(*A-b-B*)-поли*X*), приведя множество примеров молекулярно-весовых соотношений между компонентами и изучив влияние отрицательного параметра взаимодействия между *X* и *A*. Как ожидалось, увеличение силы набухания тем или иным путем будет способствовать формированию микрофаз. Эти расчеты были использованы для объяснения поведения смесей *h*ПММА с ПММА-*b*-ПС [46]. В согласии с экспериментальными результатами, критическая концентрация перехода  $\phi_c^*$  возрастает с увеличением отношения  $P_{MMA}/N$  (рис. 11 в работе Ловенхаупта с соотр. [46]). Хорошее согласие с экспериментом также было найдено для зависимости  $\phi_c^*$  от температуры (рис. 18 в работе Ловенхаупта с соотр. [46]). Когда величина  $P_{MMA}/N$  неблагоприятна для образования микрофазы (то есть когда  $\phi_c^*$  велика),  $\phi_c^*$  заметно зависит от  $\chi_{AX}$ . Лишь отрицательная абсолютная величина  $\chi_{AX}$  необходима для падения  $\phi_c^*$  до нуля — то есть для того, чтобы вызвать образование микрофазы при любом составе. Взаимодействия притяжения между поли*A* и блоком *X* должны быть не слишком велики, чтобы «перевесить» неблагоприятное молекулярно-весовое отношение и вызвать формирование микрофазы, поскольку энтальпийное взаимодействие для блока *X* усиливается степенью полимеризации блока  $N_X$  (см. уравнение (15.8)). Хотя мы обсуждали выше сосуществование гомогенной неупорядоченной фазы и упорядоченных микроструктур, не принимая во внимание конкретную природу данной микрофазы, другие расчеты показывают, что вариация свободной энергии между различными микрофазами невелика по сравнению с различием свободной энергии микрофазы и неупорядоченной фазы [78].

Теоретическая модель среднего поля не распространяется на вторичные процессы 1', 2' и 2» в табл. 15.1, но когда происходит разделение макрофаз в однородном расплаве (процесс 2), образовавшаяся фаза, обогащенная блок-сополимером, может испытать микрофазное разделение (процесс 2') — процесс, который называют «микрофазный переход, стимулированный макрофазным разделением» [45]. Кроме того, Ловенхаупт с сотр. отмечали, что первичный молекулярный механизм, который определяет течение процессов 1' и 2' — это то же самое явление, которое определяет положение  $\Phi^*$ , а именно выход полимерных цепей полиА из микродоменов блока А вследствие энтропийного вклада, связанного с набуханием цепей блока А. Следует отметить, что теоретический анализ процесса агрегации (процесс 1') ранее образовавшихся мицелл блок-сополимера поли(А-*b*-В), растворенных в гомополимере полиА, был независимо представлен Кси с сотр. [47]. Самоассоциирование мицелл (процесс 1') наблюдался экспериментально Ловенхауптом с сотр. [46] и Прасарном с сотр. [72] в объеме, а Крамером с сотр. [57] в виде поверхностной агрегации мицелл блок-сополимера, описанной в предыдущем разделе III.2 (рис. 15.5).

Матсен [79] провел методом самосогласованного поля (ССП) анализ фазовых диаграмм смесей блок-сополимер-гомополимер. Для смесей полиА с поли(А-*b*-В), для которых блоки А и В состоят из  $N_A = f_A N$  и  $N_B = (1 - f_A)N$  мономеров, а полиА имеет  $P_A = \alpha_A N$ , фазовые диаграммы рассчитывались как функции  $\chi N$  и концентрации гомополимера  $\phi_{hA}$  при допущении, что микроструктура блок-сополимера ламеллярная. Пример показан на рис. 15.6 для смеси с  $\alpha_A = 1,0$  и  $f_A = 0,45$ . Фазовая диаграмма имеет критическую точку при  $\chi_{AB} N = 6,6$  — что согласуется с уравнением (15.1) — выше которой система распадается на обогащенную полиА и обогащенные блок-сополимером неупорядоченные фазы. Только когда  $\chi_{AB} N$  превышает 9,5, обогащенная блок-сополимером фаза организуется в ламеллярную микроструктуру. Очевидно, что общие черты фазовой диаграммы, предсказанные с помощью этого анализа, количественно подобны таковым, показанным на фазовой диаграмме рис. 15.1. Заметим, в частности, что общие характеристики солюбилизации блок-сополимера при изменении  $\chi_{AB} N$  предсказываются точно; то есть при увеличении  $X_{AB} N$  растворимость сначала возрастает, а затем падает. В целом уменьшение  $\alpha_A$  — то есть увеличение силы набухания  $S_A$  — приводит к увеличению объема фазового пространства, занятого упорядоченными микрофазами, о чем говорилось выше.

## IV. Тройные смеси, содержащие блок-сополимеры

Фазовое поведение тройных смесей, содержащих два взаимонерастворимых гомополимера и блок-сополимер, — весьма сложный вопрос, поскольку поведение зависит от нескольких параметров, не считая температуры и двух концентрационных переменных, а именно, объемной доли  $f_A$  блок-сополимера, молекулярных весов всех трех компонентов и еще шести параметров взаимодействия. Кроме того, число возможных фаз и структур растет с увеличением числа компонентов. Наш главный

интерес в этом разделе будет связан с морфологией таких смесей при условиях, в которых блок-сополимер работает как агент, стимулирующий совместимость, то есть когда блок-сополимер присутствует в очень малых количествах. Однако мы начнем с обзора предшествующих работ, касающихся общих черт фазовых диаграмм смесей полиА–полиВ–поли(А-*b*-В).

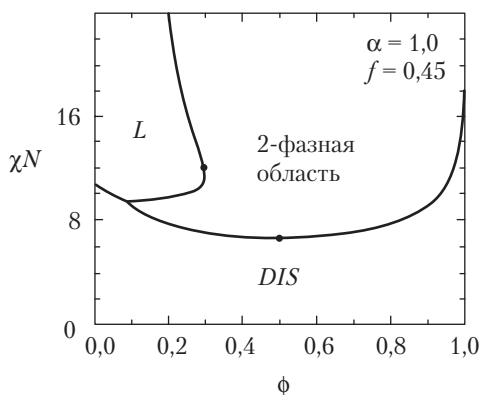


Рис. 15.6. Фазовая диаграмма бинарной смеси поли(А) и поли(А-*b*-В). Объемная доля  $f_A$  блок-сополимера составляет 0,45, а молекулярный вес гомополимера равен общему молекулярному весу блок-сополимера.  $\phi$  — объемная доля гомополимера; *DIS* обозначает гомогенную фазу в расплаве [79]

## А. Симметричные смеси

В качестве введения в предмет фазового поведения тройных смесей, мы, прежде всего, рассмотрим простую симметричную смесь полиА–полиВ–поли(А-*b*-В), в которой  $f_A = 0,5$ , а  $P_A = P_B = \alpha N$ . В контексте теории ССП для среднего поля [80, 81] система проявляет три типа переходов вдоль изоплеты, относящейся к смесям одинакового состава полиА и полиВ, но с изменяющимся количеством поли(А-*b*-В) (рис. 15.7). При нулевой концентрации гомополимера ( $\phi_h = \phi_A + \phi_B = 0$ ) чистый сополимер имеет переход порядок–беспорядок при  $N\chi_{AB} = 10,5$  [28]; при добавлении гомополимера положение перехода монотонно изменяется (рис. 15.7), причем наклон зависит от  $\alpha$ . Напротив, если сополимер отсутствует (то есть  $\phi_h = 1$ ), бинарная смесь полиА–полиВ имеет критическую точку расслоения при  $\alpha N\chi_{AB} = 2$ .

При введении сополимера он экранирует взаимодействия между гомополимерами, так что если величина  $\alpha$  не слишком мала, то неупорядоченная фаза стабилизируется и критическая точка расслоения постепенно растет в соответствии с результатами Ригби с сотр. [82]. При  $\alpha < 1$  линия переходов порядок–беспорядок пересекается с линией критических точек в критической точке, известной как изотропная точка Лившица, обозначенная литерой *L* на рис. 15.7. Очевидно, что *L* представляет точку, в которой имеется баланс конкурирующих тенденций микрофазного

и макрофазного разделений. В этом отношении  $L$  аналогична  $\phi_c^*$ , о чем говорилось ранее [45, 46]. Бросета и Фридриксон [80] определили положение точки Лившица через общую долю гомополимера как

$$\phi_L = 1/(1 + 2\alpha)^2, \quad (15.9a)$$

а при несовместимости как

$$\chi N = 2(1 + 2\alpha^2)/\alpha. \quad (15.9b)$$

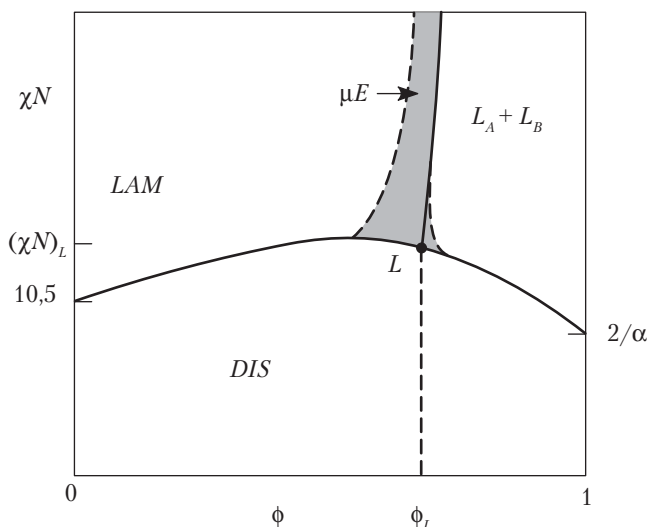


Рис. 15.7. Диаграмма среднего поля симметричной тройной смеси полиА–полиВ–поли(А-*b*-В) для  $\phi_A = \phi_B$  и  $\phi = \phi_h = \phi_A + \phi_B$  [84]

Этот результат показывает значение силы набухания, которая в каждой фазе равна  $1/(2\alpha)$  (то есть  $S_A = S_B = 1/(2\alpha)$ ). Состав Лившица включает немного сополимера, только если сила набухания велика, иначе говоря, если молекулярный вес сополимера намного больше, чем молекулярный вес соответствующих гомополимеров. Системы, в которых состав Лившица отвечает низкому содержанию сополимера, являются кандидатами на эффективное усиление совместимости, потому что сополимер в состояниях микрофазного разделения локализован исключительно на межфазной границе А–В.

Как говорилось выше, точка Лившица существует только при  $\alpha < 1$ . При  $1 < \alpha < 5/2$  [80] смесь проявляет обычную трикритическую точку, связанную с сосуществованием трех фаз: одной фазы, обогащенной полиА, другой фазы, обогащенной полиВ и третьей фазы, обогащенной сополимером. Третья фаза аналогична фазе с промежуточной плотностью в системах масло–вода–поверхностно-активное вещество, и в этой эмульсии гомополимеры лучше смешиваются благодаря избытку

цепей. Состав средней фазы удивительно нечувствителен к изменению температуры ( $\chi_{AB}$ ) и остается закрытым для трикритического состава. Очевидно, что в этом случае граничная активность недостаточна для поведения Лифшица, и что слабая сольбилизаци уменьшает граничную активность.

Бейтс с сотр. [83] исследовали структуру и термодинамическое поведение модельной полиолефиновой смеси в непосредственной близости от  $\phi_c$ . Нейтронное рассеяние, динамическая механическая спектроскопия и ПЭМ выявили, что отдельный «выступ» температуры фазового перехода, обозначенный как  $\phi_h$ , лежит вблизи  $\phi_c$ . Внутри этого «выступа», обозначенного штриховкой на рис. 15.7, наблюдается неупорядоченная фаза, которая распространяется до очень низких температур (высокий  $\chi_{AB}$ ), что типично для микроэмульсии, которая состоит почти целиком из чистого *A* или *B*. Изображения ПЭМ закаленных образцов из области «выступа» демонстрируют полностью непрерывную двойную морфологию. На стороне малых  $\phi_h$  «выступа» упорядочение в ламеллярную фазу наблюдалось при охлаждении; на стороне высоких  $\phi_h$  было очевидно фазовое разделение типа жидкость-жидкость на неупорядоченные фазы, обогащенные *A* и *B*. Фридриксон и Бейтс [84] указывали, что существование «выступа» на фазовой диаграмме не предсказывается теорией среднего поля, и оно должно быть отнесено влиянию флуктуаций концентрации на изотропное поведение Лившица. Очевидно, что флуктуации способствуют возникновению «выступа» температуры фазового перехода и открывают канал к двойной непрерывной эмульсионной фазе. Важный вывод состоит в том, что теория среднего поля не предсказывает появления «выступа»; она может быть применена для количественной локализации состава Лившица и температурной области, в которой можно ожидать возникновение двойной непрерывной эмульсии.

Джанерт и Шик [85] провели более детальный анализ фазовых диаграмм тройных смесей, включая области стабильности различных микрофаз. Была выбрана конкретная величина  $\chi N = 11$  и изучено влияние изменения молекулярного веса трех компонентов. Результаты показали точную аналогию с поведением бинарных смесей поли(*A-b-B*)–поли*A*. Гомополимеры длиннее диблока ( $P/N > 1$ ) выталкивались из упорядоченных фаз, в результате чего возникали большие области сосуществования упорядоченной и неупорядоченной фаз. Гомополимеры короче блок-сополимера ( $P/N < 1$ ) сольбилизировались в гребень блок-сополимера, генерируя упорядоченные микрофазы. Например, рассмотрим случай симметричного диблока с такими же гомополимерами, но меньшего молекулярного веса, так что  $P/N = 0,3$  (рис. 15.8). При высоких концентрациях сополимера обнаруживаются области стабильности всех классических упорядоченных структур. При низкой концентрации сополимера три фазы сосуществуют, причем фаза, обогащенная сополимером, близка к составу Лившица. При самом низком содержании сополимера сосуществуют две неупорядоченные фазы. Последняя композиция является областью наибольшего интереса с точки зрения эмульгирующего поведения блок-сополимера.

Известно весьма немного экспериментальных исследований, с которыми можно было бы сравнить эти предсказания. Ловенхаупт и Хелман [77] изучали морфологию двух симметричных смесей *h*ПС, ПС-*b*–ПММА и *h*ПММА, одну с  $P/N = 0,3$  и другую с  $P/N = 1,0$  при условиях, в которых  $\phi_{hPS} = \phi_{hPMA}$ . Результаты демон-

стрируют конверсию сосуществующих неупорядоченных фаз в однородную морфологию набухших ламелей по мере увеличения количества ПС-*b*-ПММА, что соответствует рис. 15.8. Переход к упорядочению возникает при низкой концентрации блок-сополимера в смеси с высокомолекулярным блок-сополимером (то есть с низким  $P/N$ ), что согласуется с более высокой растворимостью  $h$ ПС и  $h$ ПММА в ламеллярных микродоменах. Упорядоченные микродомены также были получены при низкой концентрации блок-сополимера ( $\phi_c = 0,2$ ) в смесях, содержащих ПС, ПС-*b*-ПИ и ПИ ( $\phi_s = 0,45$ ,  $f_s = 0,45$ ,  $N = 453$ ), в которых ламеллярная фаза наблюдалась в условиях большой силы набухания (а именно,  $S_{\text{ПС}} = 6,9$  и  $S_{\text{ПИ}} = 7,1$ ) (рис. 15.4) [43].

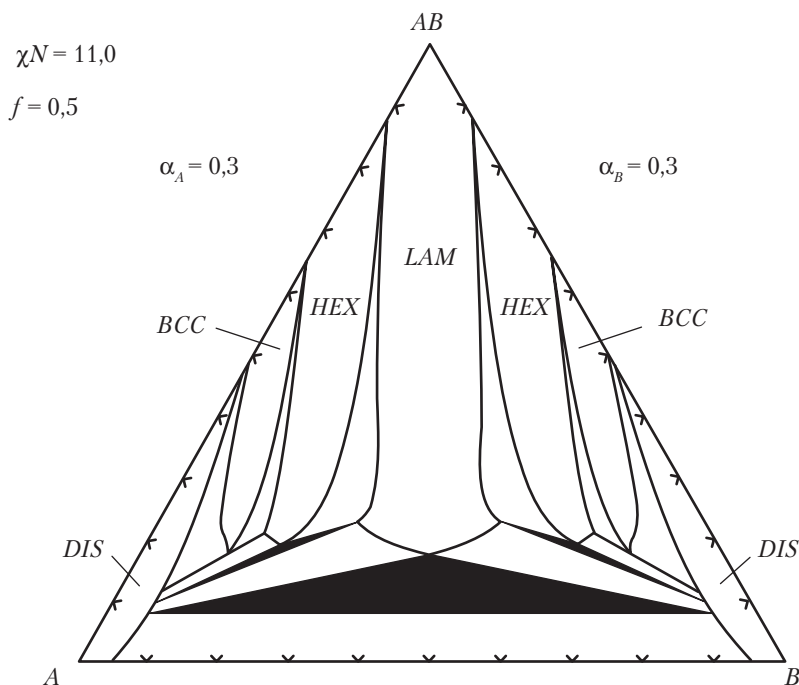


Рис. 15.8. Фазовая диаграмма симметричной тройной смеси полиА–полиВ–поли(А-В) при  $\chi N = 11$ . Точка Лившица для смеси находится при  $\chi N = 7,9$  и при  $\phi_h = 0,85$ , состав около вершины черного треугольника отвечает трехфазной области [85]

## Б. Асимметричные смеси

Точка Лифшица была также предсказана для асимметричных смесей, то есть  $P_A \neq P_B$ . Применение этого анализа [84] приводит к заключению, что для конкретной пары молекулярно-весовых отношений  $\alpha_A$  и  $\alpha_B$  имеется единственный состав блок-сополимера, который обеспечивает существование изотропной точки Лифшица:

$$f_A = \frac{\sqrt{P_A/P_B}}{1 + \sqrt{P_A/P_B}}. \quad (15.10a)$$

Перепишав это выражение в иной форме, и приняв во внимание, что  $f_A = N_A/N$  и  $(1 - f_A) = N_B/N$ , получаем:

$$\frac{N_A}{N_B} = \sqrt{\frac{P_A}{P_B}}. \quad (15.10b)$$

Это означает, что асимметрия в блок-сополимере меньше асимметрии молекулярных весов гомополимеров. Как отмечали Фридриксон и Бейтс [84], можно показать, что уравнение (15.10a) является точным условием, при котором спонтанная кривизна загруженной сополимером межфазной границы между полиА и полиВ будет исчезающе мала. Физически, уравнение (15.10b) связано с помещением более длинного блока сополимера в контакт с более длинным гомополимером (слабая сила набухания), и обратно, позволяя энтропии смешения компенсировать энтропию конформационного растяжения, которая определяет граничную кривизну чистого блок-сополимера. Этот граничный баланс и связанное с ним исчезновение спонтанной кривизны становятся более отчетливыми при учете того, что  $S_i = N_i/P_i$  (см. уравнение (15.8)), в результате чего уравнение (15.10) принимает вид:

$$\frac{N_A}{N_B} = \frac{S_B}{S_A}, \quad (15.11a)$$

который указывает на симметрию блок-сополимера.

Кроме того, чтобы получить точку Лифшица, асимметрия составов гомополимеров должна уравнивать асимметрию сополимера:

$$\frac{\phi_{hA}}{\phi_{hB}} = \frac{S_B}{S_A} = \frac{N_B}{N_A}. \quad (15.11b)$$

Как правило, состав, отвечающий точке Лифшица (то есть условию  $\phi_h = \phi_{hA} + \phi_{hB} = \phi_L$ ) может быть определен численно. При этом в случае  $S_B = 1$  мы получаем простое решение для состава Лившица:

$$\begin{aligned} f &= \frac{1}{1 + S_A}; & \phi_B &= \frac{2S_A}{1 + 3S_A + 2S_A^2}; \\ \phi_A &= \frac{2S_A^2}{1 + 3S_A + 2S_A^2}; & \phi_C &= \frac{1}{1 + 2S_A}. \end{aligned} \quad (15.12)$$

Этот случай вызывает особый интерес тем, что он применим к реализации реакционно-стимулированной совместимости полимерных смесей (см. главу 17). При реакционном стимулировании совместимости сополимер образуется в расплаве посредством реакции двух функциональных сополимеров на межфазной границе

взамонерастворимой смеси. Пусть имеется возможность обеспечить небольшое количество реактивного компонента, растворенного в каждой фазе; рассмотрим ситуацию, при которой весь гомополимер  $B$  потенциально реактивен, и каждая цепь имеет лишь одну функциональную группу, расположенную на ее конце. В этом случае  $N_B = P_B$ , то есть  $S_B = 1$ . Часто реакция далека от завершения [15]. Решая уравнение (15.12) в симметричном случае, то есть при  $S_A = 1$ , мы находим решение уравнение (15.9) для  $\alpha = 0,5$  — получаем  $\phi_L = 2/3$ . Таким образом, может оказаться затруднительным достичь состава Лившица в этом случае, потому что распространение реакции должно быть очень большим, то есть  $\phi_c = 0,33$ . Содержание сополимера в точке Лившица может быть уменьшено при значительном увеличении сольубилизации — например, путем введения реактивного сополимера более высокого молекулярного веса или изменения химического состава (экзотермическое смешение).

Этот анализ [84] указывает на существенный недостаток использования лишь изохимических смесей. В этих случаях для формирования системы с небольшим количеством дблока становится необходимым иметь блок-сополимер, у которого значительно больший молекулярный вес, чем у сополимеров. Например, если  $S_B = 1$  и объемная доля блок-сополимера менее 10%, то, согласно уравнению (15.12),  $S_A$  должна превышать 4,5, для чего требуется использовать высокомолекулярный блок  $A$  или низкомолекулярный поли $A$ . С другой стороны, если осуществляется изотермическое смешение поли $A$  и поли $X$ , то в сочетании с высокомолекулярным гомополимером можно применять менее высокомолекулярные блок-сополимеры.

Фридриксон и Бейтс [86] также привели теоретические аргументы в пользу того, что тройные блок-сополимеры поли( $A$ - $b$ - $C$ - $b$ - $B$ ) могут предоставить удобный и эффективный путь для эмульгирования асимметричных смесей гомополимеров поли $A$  и поли $B$  в сонепрерывные морфологии в широком диапазоне составов. Конкретно, когда  $\chi_{AC} = \chi_{BC} < \chi_{AB}$  (условие, которому отвечает поли( $A$ - $b$ - $A$ -со- $B$ - $b$ - $B$ ), где  $A$ -со- $B$  — статистический сополимер 50/50  $A$  и  $B$ , то есть так называемый веретенообразный блок-сополимер), а суммарная объемная доля гомополимера находится в области точки Лившица, анализ предсказывает, что прямые переходы между неупорядоченными тройными непрерывными микроэмульсионными фазами и пространственно-периодическими тройными непрерывными фазами (например, гироидной или двойной алмазной кубической фазами) должны быть возможными при условиях нахождения фракции блока поли $B$  в диапазоне  $0,48 < f_B < 0,66$  и при отношении молекулярного веса гомополимера к молекулярному весу блок-сополимера меньше 0,27. В частности, авторы [86] отмечают, что смеси с  $f_B = 0,65$  и  $\alpha = 0,1$  или  $f_B = 0,60$  и  $\alpha = 0,2$  представляются подходящими для этой цели, поскольку для них предсказывается очень широкий диапазон концентраций  $0 < \phi_h < \phi_L$ , где  $\phi_L = 0,93$  и  $0,81$ , соответственно. Тройная непрерывная неупорядоченная эмульсионная фаза состоит из  $A$ -обогащенных областей, содержащих поли $A$ , смешанный с набухшим гребнем  $A$ , и  $B$ -обогащенных областей, содержащих поли $B$  в контакте с набухшим гребнем  $B$ , отделенных расплавленной пленкой от блоков  $C$ . Фридриксон и Бейтс [86] полагали, что данные предшествующего экспериментального исследования Гэрэтса с сотр. [87] согласуются с их теоретическим анализом. Гэррэтс с сотр. изучали морфологии, возникающие при смешении в расплаве полиэтилена низкой



плотности (ПЭНП) и полистирола (ПС) с веретенообразным блок-сополимером ПС, гидрогенизованного полибутадиена (Н-ПБ). Этот сополимер может быть приблизительно описан формулой ПС-*b*-ПС-со-Н-ПБ-*b*-Н-ПБ, где центральный блок С — это статистический сополимер ПС-со-Н-ПБ с  $f_B = 0,3$ . При относительной пропорции ПС, ПЭНП и веретенообразного блок-сополимера 75/15/10, соответственно, Гэррэтс с сотр. [87] наблюдал сонепрерывные морфологии, которые оставались стабильными при отжиге. Учитывая, что реологические факторы могут влиять на формирование подобных структур из расплава, Фридриксон и Бейтс [86] указывали на очевидную роль веретенообразного блок-сополимера для стабилизации сонепрерывной морфологии.

**1. Отсутствие эмульгирования.** Однако при несбалансированной граничной сольюбилизации точка Лифшица не наблюдается. При очень сильном дисбалансе может иметь место отсутствие эмульсифицирования, о чем сообщали Лейблер [11] и Ванг и Сафран [88]. То есть более слабо сольюбилизированный полимер, скажем, *B*, может эмульгироваться не полностью. Вместо этого внутри фазы *A* будут мелкие капли эмульсии *B* (то есть растворенные мицеллы), сосуществующие с очень большими каплями *B* (рис. 15.9). Эта ситуация возникает в результате слишком большой спонтанной кривизны при сильном дисбалансе граничной сольюбилизации *A* относительно *B*. Кроме того, блок-сополимер на макродоменной межфазной границе и в набухших мицеллах находится в равновесии. При увеличении концентрации сополимера граничная поверхностная плотность сополимера  $\sigma$  остается почти постоянной, а число набухших мицелл увеличивается, поскольку химический потенциал сополимера очень слабо зависит от числа мицелл. Поэтому макродоменную межфазную границу следует считать насыщенной; то есть  $\alpha = \alpha_{sat}$ . По определению, отсутствие эмульгирования возникает, когда межфазное натяжение насыщенной межфазной границы положительное (ср. раздел IV.C).

Отсутствие эмульгирования и как этого избежать с помощью правильного выбора граничной сольюбилизации было продемонстрировано на смесях САН-(ПММА-*b*-ПС)-ПС и ПММА-(ПММА-*b*-ПС)-ПС [53, 89]. В некоторых случаях гомополимер ПС полностью эмульгировался (рис. 15.9), и набухшие мицеллы с сердцевинкой из ПС сосуществовали с большими каплями ПС. В каплях ПС отсутствует сердцевина из ПММА, поскольку термодинамика предсказывает асимметричное распределение мицелл, и такие мицеллы присутствуют только в фазе, в которой сополимер более растворим. (Кинетические факторы, введенные Ловенхауптом и Хелманом [77], должны приводить к набухшим мицеллам в каждой фазе.) Гомогенные эмульсии готовились либо увеличением  $S_{ПС}$  (в [53] увеличением  $N_{ПС}$ , а в [89] уменьшением  $P_{ПС}$ ), либо уменьшением  $S_{САН}$  (за счет увеличения содержания акрилонитрила, что снижает силу экзотермического взаимодействия [53]). Эти примеры показывают, что симметрия блок-сополимера является не единственным требованием для избежания отсутствия эмульгирования, как и предполагали Ванг и Сафран [88] и Лейблер [11]. Скорее, важна симметрия силы набухания, то есть  $S_A = S_B$ . Иначе ПС может быть полностью эмульгирован при увеличении содержания блок-сополимера [53]. Однако нежелательно использовать

больше блок-сополимера, чем необходимо; в качестве средства против отсутствия эмульгирования предпочтительно разумное регулирование относительной граничной солиubilизации.

Наконец, отметим, что отсутствие эмульгирования может возникнуть независимо от того, был ли дисбаланс граничной солиubilизации благоприятен для главной фазы [53] или второстепенной фазы гомополимера [90, 91]. В последнем случае, если принять, что большая сила набухания  $S_B$ , где  $B$  относится ко второстепенной фазе, отсутствие эмульгирования ведет к образованию малых капель  $A$  внутри больших капель  $B$  вместо более однородного распределения капель  $B$ . Однако если количество капель  $B$  невелико настолько, что становится сравнимым с концентрацией сополимера, то развивается морфология обращенных фаз [92], о которой мы будем говорить в следующем разделе.

**2. Структура обращенных фаз.** Если набухание гребня значительно сильнее в меньшей фазе (по сравнению с большей фазой), возникает движущая сила в направлении инверсии фаз. В частности, Адедей с сотр. [92] обнаружили, что смесь  $h$ ПС(90К), ПС- $b$ -ПММА(460К- $b$ -220К) и САН-15(163К), которая проявляла отсутствие эмульгирования при нахождении  $h$ ПС в меньшей фазе (7,5%), демонстрировала морфологию обращенных фаз (МОФ) при нахождении САН-15 в меньшей фазе (7,5%) (рис. 15.9). Здесь компонент САН-15 равномерно распределен в смеси в виде непрерывной фазы подобно сплошной водяной фазе в мыльной пене. Такая МОФ морфология может быть технологически полезной, поскольку меньшая фаза занимает большой эффективный объем смеси, как, например, фаза каучука в ударопрочном полистироле (УПС) [93]. Влияние экзотермического взаимодействия на генерацию микроструктуры с МОФ было очевидно потому, что сила взаимодействия уменьшалась при увеличении содержания АН в САН, а морфология изменялась от ФИН к полностью расплавленным везикулам (для САН-26 и САН-29) или изолированным везикулам (для САН-33) [89, 92, 94, 95].

Интересно, что попытки создать МОФ в смесях ПС–ПС- $b$ -ПММА–ПММА путем уменьшения молекулярно-вещного отношения гомополимера к гребню в меньшей фазе и увеличения этого отношения в большей фазе были unsuccessfulными [89]. Тенденция перехода от двухслойной везикулярной морфологии к смесям везикул и пластинчатых мицелл наблюдалась, но свидетельств плавления везикул не обнаруживалось. Таким образом, получается, что сильной термодинамической силы набухания в меньшей фазе по сравнению с большей фазой недостаточно для стабилизации морфологии двухслойных везикул или расплавленных везикул [92]. Топологически, трансформация любой из этих морфологий в двухслойные пластинчатые мицеллы должна осуществляться через образование пористых дефектов в двойном слое аналогично процессу разрушения пены. Когда молекулярный вес меньшей фазы достаточно высок, образование пор, очевидно, подавляется молекулярными зацеплениями внутри сердцевины мицеллы [92]. По-видимому, присутствие экзотермического взаимодействия внутри меньшей фазы действительно для образования МОФ, поскольку оно допускает сильное набухание гребня в меньшей фазе, даже если молекулярный вес меньшего компонента относитель-

но высок. В другом случае, когда образуются МОФ микроструктуры в УПС, образование пор может быть предотвращено сшиванием меньшей фазы [96]. Образование МОФ в нескольких взаимонерастворимых смесевых комбинациях через растворение блок-сополимера, проявляющего сильное набухание в меньшей фазе посредством экзотермического смешения, было продемонстрировано в [89]. Отметим, что такое поведение давно известно под названием эмульгирования масляно-водных смесей низкомолекулярными поверхностно-активными веществами. Поведение этого типа первоначально было названо правилом Банкрофта (*Bancroft*), которое утверждает, что непрерывная фаза в эмульсии является фазой, в которой поверхностно-активное вещество наиболее растворимо [97–99].

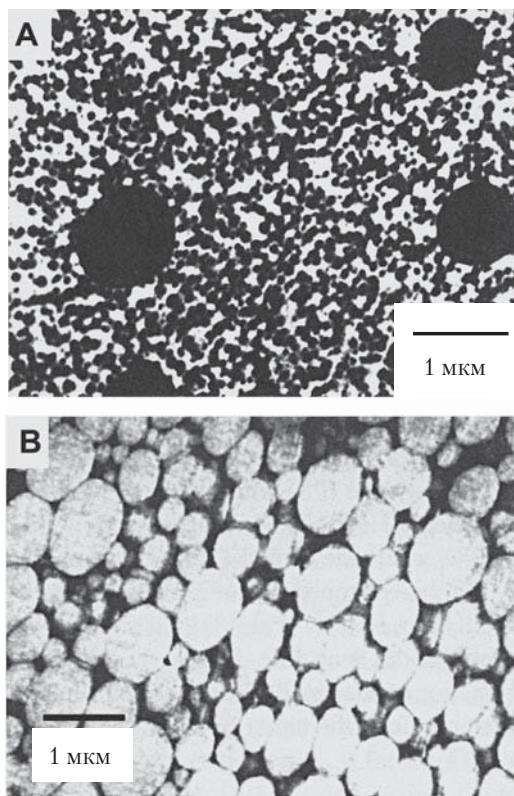


Рис. 15.9. Микрофотографии, демонстрирующие (а) отсутствие эмульгирования и (б) структуру обращенных фаз; а — Смесь ПС(200 000)–(ПС(460 000)-*b*–ПММА(220 000))–ПММА(60 000), для которой число в скобках указывает молекулярный вес соответствующего гомополимера и сегмента блока. Домены ПС и сердцевинки мицелл выглядят темными. Уменьшение молекулярного веса *h*ПС до 100 000 происходит при полном эмульгировании; б — Смесь ПС(90 000)–(ПС(460 000)-*b*–ПММА(220 000))–САН-15(163 000). Сетка, обогащенная САН, выглядит в негативном изображении более темной [89, 92]

## В. Межфазное натяжение

Для оптимальной совместимости смесей полиА и полиВ желательно использовать небольшое количество компатибилизатора. Эффективность сополимеров по снижению размера капель неоднократно демонстрировалась [100–102], даже несмотря на то, что механизм, контролирующий размер капель, оставался неясным. Для понимания этого важного аспекта необходимы дополнительные теоретические и экспериментальные исследования. Как говорилось выше, главным утверждением, которое было принято в течение долгого времени, было утверждение, что блок-сополимер снижает межфазное натяжение  $\Gamma$  смеси, и, таким образом, способствуют ее эмульгированию. Хотя было показано, что блок-сополимер способен уменьшать межфазное натяжение [12], большое уменьшение не требуется в случае практических приложений, которые требуют частиц субмикронного размера. В этом разделе мы обсудим влияние блок-сополимера на межфазное натяжение и морфологию. В следующем разделе мы рассмотрим недавнюю работу, которая показывает, что меньшее количество сополимера может быть эффективным для поддержания меньшего размера капель без значительного снижения межфазного натяжения.

При добавлении блок-сополимера поли(А-*b*-В) к смеси полиА и полиВ он адсорбируется на межфазной границе между А и В, кроме того, что растворяется в каждой фазе. По мере того, как суммарная концентрация и, следовательно, химический потенциал сополимера возрастает, количество сополимера в растворенном и адсорбированном на границах фаз состояниях возрастает, чтобы устанавливалось равновесие. Когда количество сополимера на границах увеличивается, межфазное натяжение между фазами полиА и полиВ уменьшается из-за того, что сополимеры на межфазной границе отталкивают друг друга — эффект, благоприятный для увеличения площади межфазных границ. Когда поверхностная площадь  $\sigma$  достаточно велика, чтобы взаимное отталкивание сбалансировало чистое межфазное натяжение ( $\sigma = \sigma_2$ ),  $\Gamma$  становится равным нулю. Предсказания для межфазного натяжения [11, 57] делались как для предела сухого гребня (при котором сила набухания слабая, то есть меньше единицы), так и для предела влажного гребня ( $S_A, S_B > 1$ ); соответственно:

$$\Gamma = \Gamma_o - 3\sigma^3 N \frac{kT}{a^2}; \quad (15.13a)$$

$$\Gamma = \Gamma_o - \left( 2 + \frac{3^{1/3}}{2^{2/3}} \left( \frac{N_A}{P_A^{2/3}} + \frac{N_B}{P_B^{2/3}} \right) \sigma^{2/3} \right) \sigma \frac{kT}{a^2}. \quad (15.13b)$$

Применяя уравнение (15.8) для преобразования уравнения (15.13b), по аналогии с предшествующим обсуждением, в котором рассматривалось влияние экзотермических граничных переходов, получаем:

$$\Gamma = \Gamma_o - \left( 2 + \frac{3^{1/3}}{2^{2/3}} (N_A^{1/3} S_A^{2/3} + N_B^{1/3} S_B^{2/3}) \sigma^{2/3} \right) \sigma \frac{kT}{a^2}. \quad (15.13c)$$

Каждое из уравнений (15.13), графически показанных на рис. 15.10, предсказывает, что уменьшение поверхностного натяжения  $\Delta\Gamma = \Gamma_o - \Gamma$  весьма небольшое для малой  $\sigma$ , и что наклон  $\partial\Delta\Gamma/\partial\sigma$  возрастает по мере того, как  $\sigma$  приближается к  $\sigma_z$  — величине, при которой межфазное натяжение становится ничтожно малым, как, например, в пределе сухого гребня, когда  $\sigma_z = (\Gamma_o a^2 / (3NKT))^{1/3}$ . Этот и другие теоретические расчеты [103, 104–106], а также экспериментальные измерения [57] показывают, что сегментальная концентрация сополимера на межфазной границе при стремлении к нулю межфазного натяжения составляет около единицы. Поскольку  $\partial\Delta\Gamma/\partial\sigma$  велико при  $\sigma = \sigma_z$ , межфазное натяжение значительно для относительно больших величин  $\sigma$ , хотя и несколько ниже, чем при  $\sigma_z$ . Наиболее существенное различие между случаями влажного и сухого гребня состоит в том, что уменьшение межфазного натяжения при малых величинах  $\sigma$  намного больше для влажного гребня (рис. 15.10).

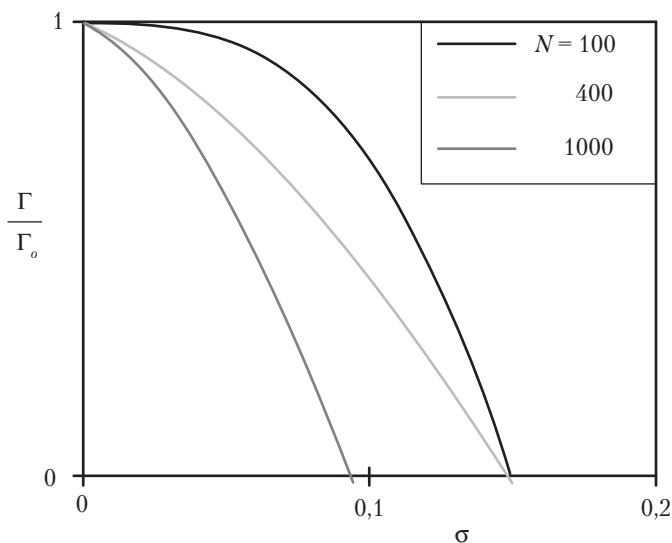


Рис. 15.10. График зависимости межфазного натяжения (уравнение (15.13)) от поверхностной плотности сополимера при  $P_A = P_B = 100$  и  $N = 100, 400$  и  $1000$ , которые указаны на рисунке. Предел влажного гребня применен в двух последних случаях

Когда силы граничного набухания двух гомополимеров адекватно сбалансированы,  $\sigma$  может превышать  $\sigma_z$ , то есть  $\sigma_z < \sigma_{sat}$  из-за того, что мицеллы нестабильны в отношении образования граничного слоя [105]. Кроме того, как указывали Израэлс с сотр. [105], идеально симметричные смеси редко встречаются в реальных системах. При увеличении асимметрии силы набухания, мицеллы стабилизируются в гомополимере с большей силой набухания, и  $\sigma_{sat}$  уменьшается. В сильно асимметричных смесях, в которых  $\sigma_{sat} < \sigma_z$ , при увеличении концентрации блок-сополимера  $\Gamma$  устанавливается на конечную величину, отвечающую началу формирования ми-

целл (ср. раздел III.A.2). В этом случае положительное межфазное натяжение служит движущей силой для огрубления морфологии и наблюдается отсутствие эмульгирования (ср. раздел IV.B.1).

Когда силы набухания относительно симметричны, могут сформироваться капли стабильного размера [11], если система может прийти к общему равновесию вместо простого локального равновесия между межфазной границей и фазами, с которыми она находится в контакте. Рассмотрим исходную морфологию, при которой сополимер адсорбируется на межфазной границе, но пока еще в недостаточном количестве для того, чтобы межфазное натяжение было положительным,  $\sigma < \sigma_z$ . Положительное межфазное натяжение приведет систему к более крупному размеру капель и меньшей граничной поверхности, тем самым увеличив поверхностную плотность сополимера и уменьшив межфазное натяжение. Этот процесс продолжается, пока межфазное натяжение не уменьшится до нуля, и размер капель стабилизируется. Поэтому, хотя сополимеры, конечно же, уменьшают межфазное натяжение смесей, важно помнить, что, поскольку межфазное натяжение записит от поверхностной плотности, в закрытой системе с фиксированным количеством сополимера межфазное натяжение зависит от количества имеющихся границ (рис. 15.10).

В свете связи между межфазным натяжением и поверхностной плотностью (см. уравнение (15.13) и рис. 15.10), рассмотрим некоторые примеры, иллюстрирующие относительные величины межфазного натяжения в конкретных практических условиях. Предположим, что количество полимера в диспергированной фазе  $\phi_{hB} = 0,2$ , а целевой размер капель 0,4 мкм. Допуская, что граничная сегментальная концентрация сополимера  $c_i$  равна 1, то есть большая часть сополимера адсорбирована на межфазной границе, и что толщина межфазной границы  $h$  приблизительно равна радиусу инерции сополимера  $R_g$ , для которой мы примем 50 нм, получаем, что капли термодинамически стабильны только когда весь объем фракции сополимера достигает значительной величины, а именно  $\phi_{cz} = c_i \phi_{hB} h \times 6/D = 0,15$  [107]. Хотя несколько более низкие и более практичные величины  $\phi_{cz}$  предсказываются при  $\phi_i < 1$  или более низких  $h$ , такие же или бóльшие количества компатибилизатора необходимы, как было показано экспериментально, для насыщения размера капель после смешения в расплаве [108–110]. В последнем случае, однако, причина насыщения — будь то термодинамическая (то есть насыщение межфазного натяжения из-за отсутствия эмульгирования) или кинетическая (например, возникающая вследствие коалесценции) — остается неясной. Заметим, что эти эксперименты [108–110] относятся к пределу сухого гребня. Возвращаясь к нашему пределу, давайте будем считать, что количество сополимера, фактически присутствующего в смеси, составляет одну треть от  $\phi_{cz}$ ; в этом случае стабильный размер капель  $D_z$  должен быть увеличен в три раза до величины 1,2 мкм. Предположим, тем не менее, что временно был достигнут целевой размер капель 0,4 мкм, возможно, в результате разбиения капель при обработке в расплаве, что будет рассмотрено в следующем разделе, а также в главе 16. Межфазное натяжение на этом частичном (составляющим одну треть) граничном покрытии составляет примерно  $0,96\Gamma_o$  и  $0,79\Gamma_o$  в пределах сухого и влажного гребня соответственно. Уменьшение  $\Gamma$  очень незначительно, особенно в случае сухого гребня. С другой стороны, даже едва заметные изменения в размере капель при поверхност-



ной плотности сополимера вблизи  $\phi_2$  могут вызвать значительные изменения в межфазном натяжении, потому что межфазное натяжение быстро уменьшается с  $\sigma$ . В качестве иллюстрации рассмотрим случай, в котором  $D = 0,9D_z$ . Хотя концентрация сополимера на границе близка к  $\sigma_z$ , ( $\sigma = 0,9\sigma_z$ ), межфазное натяжение остается значительным: приблизительно  $0,26\Gamma_0$  и  $0,14\Gamma_0$  в пределах сухого и влажного гребня соответственно. В результате мы находим, что термодинамическое эмульгирование, по-видимому, осуществимо, только если желаемый размер капель относительно велик, и даже если размер немного меньше, чем желаемая термодинамически стабильная величина, то ослабление межфазного натяжения невелико.

Тем не менее имеется три существенных свойства влажного гребня, которые делают его безусловно предпочтительным. Во-первых, сополимер в этом случае адсорбируется на межфазной границе и макрофазы не разделяются; например, в пределах сухого гребня могут образовываться многослойные структуры [105]. Во-вторых  $\sigma_z$ , необходимая для получения фазы стабильных капель целевого размера, скорее всего, будет на достижимом уровне. В третьих, уменьшение межфазного натяжения пропорционально скорее  $\sigma$  и  $\sigma^{5/3}$ , чем  $\sigma^3$ . Эти более малые степени показывают, что межфазное натяжение изменяется более равномерно с увеличением  $\sigma$  граничного покрытия. Поэтому в практических применениях, в которых  $\sigma$  невелика, уменьшение межфазного натяжения может быть в случае влажного гребня во много раз больше. Как будет показано в следующем разделе, это свойство имеет большое влияние на свойства межфазных границ и на коалесценцию капель при обработке смесей.

## Г. Связь равновесной морфологии со смешением в расплаве

Выше мы рассмотрели морфологию смесей, содержащих блок-сополимеры и полученных микро- и макрофазными переходами, для которых термодинамические факторы играют большую роль. При использовании блок-сополимеров для усиления совместимости взаимонерастворимых смесей такие материалы обычно получают в процессе смешения в расплаве, в котором и кинетика и термодинамические факторы могут иметь значение. В частности, морфология материалов, полученных смешением в расплаве, должна, как ожидается, определяться конкурирующими процессами разбиения капель, когда исходная смесь подвергается сдвигу и значительным деформациям в смесительном агрегате, в противовес коалесценции капель, возникающей вследствие конвективного характера сдвиговых потоков. Эти процессы подробно описаны в главе 16, а здесь мы выделим некоторые концепции, важные для понимания функции блок-сополимера, и влияния солюбилизации и силы набухания на эту функцию.

Что касается разбиения капель, Тэйлор [111] получил выражение для размера капель в сдвиговом потоке, приравняв вязкостное напряжение к граничному напряжению на капле:  $D \approx \Gamma/(\dot{\gamma}\eta_m)$ , где  $\eta_m$  – вязкость непрерывной фазы, а  $\dot{\gamma}$  – скорость сдвига.

Процесс коалесценции капель также анализировался аналитически [13, 112a, 112b, 112c] и экспериментально [14, 112d, 112e, 112f], и он имеет определенные характеристики, контрастирующие с процессом разбиения. Типичная процедура экс-

периментального исследования коалесценции состоит в воспроизведении предистории, характерной для промышленных процессов. То есть смесь подвергается сдвигу с большой скоростью, чтобы установилось стабильное распределение по размерам, максимум которого определяется балансом граничных и сдвиговых сил, например, по уравнению Тэйлора. После разбиения капля смесь подвергается сдвигу при относительно небольшой скорости, чтобы индуцировать столкновения между каплями (рис. 15.11). В конечном счете, капли растут до такого же стабильного размера, который был произведен разбиением изначально больших капель при низкой сдвиговой скорости [112e]. Однако если коалесценция замедленная, то размер капель, произведенных ограниченным медленным сдвигом, может быть намного меньше, чем стабильный размер. Хотя этот так называемый гистерезис размера капель является лишь временным [112e], он полезен для контроля за размером капель в полимерных смесях, получаемых в расплаве.

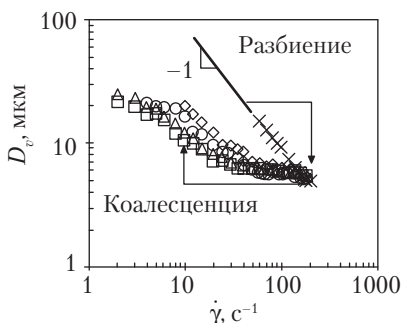


Рис. 15.11. Разбиение и коалесценция модельной полимерной смеси, содержащей блок-сополимер. Непрерывная фаза из полиэтиленоксида, имеющего молекулярный вес 10 000. Смесь содержит 5,0 %вес. полипропиленоксида с молекулярным весом 12 200 и 0,1 %вес. симметричного тройного блок-сополимера этиленоксида и пропиленоксида, молекулярный вес которого равен 4800 (*Pluronic P85*, *BASF*). Весовая доля этиленоксида в сополимере 50 вес.%. Символ X представляет стабилизированный, усредненный по объему размер капель после того, как первичные более крупные капли были разбиты за 2000 циклов сдвига со скоростью, показанной по абсциссе. Квадратики, треугольники, кружочки и многогранники представляют  $D_v$  после первых 2000 циклов сдвига при скорости 200  $\text{с}^{-1}$  и последующих 500, 1000, 2000 или 4000 циклов, соответственно, с указанной скоростью. Коалесценция вызывает увеличение размера капель с увеличением сдвиговой деформации, но при намного более медленной скорости, чем в бинарной смеси без сополимера, в результате чего  $D_v$  достигает стабильной величины только после 500 циклов сдвига

Коалесценция включает два процесса: «столкновение» капель, вызываемое конвекцией, и дренаж пленки непрерывной матрицы между двумя каплями при сближении их поверхностей. Анализ кинетики коалесценции показывает, что скорость коалесценции может быть ограничена одним из этих процессов. [112f]. Когда капли намного меньше их стабильного размера, коалесценция имеет ограничение стол-



кновений, и капли растут экспоненциально с увеличением сдвиговой деформации. Скорость роста также пропорциональна концентрации дисперсной фазы и так называемой эффективности столкновений. Последняя является мерой гидродинамического взаимодействия между каплями, которое зависит от соответствующих вязкостей капли и непрерывных фаз [112b]. Поэтому при коалесценции с ограничением столкновений можно оценить эффективность столкновений и эффект гидродинамического взаимодействия между каплями. При увеличении капель дренаж пленки также становится существенным. Выход из ограничения столкновений не зависит от состава, поскольку в первом приближении он возникает вследствие бинарных взаимодействий капель [112f].

Для смесей, содержащих блок-сополимер, который адсорбируется на межфазной границе, могут иметь место тенденции как к разбиению, так и к коалесценции. Более мелкие капли производятся разбиением, если количество сополимера достаточно для снижения межфазного натяжения. Удивительно то, что намного меньшее количество сополимера, которое неэффективно для снижения межфазного натяжения, может быть высокоэффективным для подавления коалесценции (рис. 15.11) [14, 15, 112g]. Экспериментальные исследования морфологии смесей [14, 15, 112g], полученных смешением в расплаве, показывают, что первичная функция блок-сополимера при низкой  $\sigma$  — предотвращение коалесценции капель. Например, Сундарарай и Макоско [14] сообщали, что размеры капель при малых объемах дисперсной фазы в несовместимых смесях были такими же, как в совместимых смесях. Однако при больших концентрациях диспергированной фазы, когда столкновения капель более вероятны, размер капель был меньше в совместимой смеси. Позже Бек Тан с сотр. [15] описали эксперименты по исследованию морфологии смесей с реакционно-стимулированной совместимостью, в которых они нашли, что уменьшение межфазного натяжения, оцененное по измерениям граничной концентрации привитого сополимера в процессе реакционного смешения, слишком мало, чтобы объяснить наблюдаемые размеры частиц, возникших в результате стабильного эмульгирования; вместо этого их можно было отнести за счет подавления коалесценции.

Милнер и Кси [16] впоследствии отмечали, что граничная концентрация блок-сополимера в эксперименте Бек Тана и Брейбера [15] слишком низка, чтобы отнести механизм ингибирования коалесценции за счет стерического отталкивания вместо механизма иммобилизации межфазной границы. Как отмечалось выше, блок-сополимеры на межфазной границе создают двумерное поверхностное давление. Это поверхностное давление — проявление эффекта Марагони [112h], при котором различия в граничной концентрации и межфазного натяжения минимальны — равно уменьшению межфазного натяжения ( $\sim \partial\Gamma/\partial\sigma\Delta\sigma$ ) (уравнение (15.13)) [17]. Блок-сополимер, адсорбированный на межфазной границе, действует как оболочка, защищающая внутренность капли от циркуляции, увеличивая гидродинамическое взаимодействие между каплями. Хотя подавление коалесценции ожидается как в сухом, так и во влажном состояниях, при малых  $\sigma$  случай влажного гребня обещает быть намного более эффективным (см. уравнение (15.13) и рис. 15.9). Ким с сотр. [91] недавно продемонстрировали, что увеличенная (экзотермическим вза-

имодействием) сила набухания увеличивала эффективность сополимера по предотвращению коалесценции. Эта работа также демонстрирует корреляцию между морфологией пленок, отлитых из раствора, и полученных смешением при простом сдвиге [91].

Милнер и Кси утверждали, что когда сополимер эффективно адсорбирован на межфазной границе, первичное воздействие сополимера состоит в уменьшении эффективности столкновений. Однако в условиях эксперимента, в котором сополимер слабо адсорбирован на межфазной границе [112g], он заметно снижает как столкновения, так и пленочный дренаж (рис. 15.11). В теории степень, в которой сополимер уменьшает эффективность этих процессов, зависит от термодинамических параметров, определяющих долю сополимера, адсорбированного на межфазной границе, (ср. раздел III.A.2) и кинетические факторы, определяющие скорость перераспределения сополимера.

#### Д. Межфазная адгезия

Мы отмечали, что добавление блок-сополимера во взаимонерастворимую смесь может произвести замечательное воздействие на фазовую морфологию как агента эмульгирования. Теперь мы рассмотрим факторы, влияющие на механическое воздействие блок-сополимера на межфазную границу между двумя взаимно растворимыми полимерами. Подробнее см. в главе 23.

Упрочняющий эффект присутствия блок-сополимера на межфазной границе между двумя взаимно растворимыми полимерами однозначно документирован в экспериментах, в которых механическая прочность созданной межфазной границы сравнивалась при наличии и отсутствии блок-сополимера [113, 114]. Используя дейтерированный блок ПС в сополимере и плоскую геометрию межфазной границы, можно также исследовать поверхности разрушения по присутствию дейтерированного ПС с помощью спектроскопии отражения (*forward recoil spectroscopy*) для углубленного изучения механизма разрушения. Возможны три механизма. Если молекулярный вес одного из блоков ниже молекулярного веса, необходимого для образования зацеплений, то наблюдается разрыв слабой границы [8, 114]. При распространении трещины не имеющие зацеплений низкомолекулярные блоки выталкиваются из гомополимера, с которым они были смешаны. Разрушающее напряжение поэтому равно произведению  $P\zeta\sigma a^2$  [115], где  $\zeta$  — мономерный коэффициент трения мономера, а  $P$ ,  $a$  и  $\sigma$  определены выше. Было предположено [116], что благоприятные экзотермические взаимодействия между блок-сополимером и гомополимером увеличивают величину  $\zeta$ . Если сегменты блока надежно сцеплены с гомополимером, расщепление и выталкивание маловероятны, и действуют два других механизма разрушения. Если поверхностная плотность сополимера  $\sigma$  низкая, то вновь наблюдается граничное разрушение, вызывающее разрыв цепи блок-сополимера на межфазной границе. В этом случае разрушающее напряжение пропорционально произведению  $\sigma$  на разрушающее напряжение скелета полимерной цепи. Если  $\sigma$  достаточно велико,  $\sigma > \sigma^*$ , то граничное разрушение не происходит. Вместо этого наблюдается разрушение одной из фаз (конкретно, трещинообразова-

ние). Типичный результат измерений критической поверхностной плотности цепей  $\sigma^*/a^2$  дает примерно 0,04 цепей/нм<sup>2</sup> [8, 117]. Эти исследования показывают, что как топологическое сопротивление деформации через зацепления, так и поверхностная плотность блок-сополимера важны для усиления прочности межфазных границ. Последний фактор, как мы уже говорили, испытывает влияние солиubilизации блок-сополимера. Наиболее полное изучение этого явления было предпринято Крамером с сотр. [118].

Как говорилось выше, факторы, влияющие на  $\sigma$ , играют важную роль в механическом поведении смесей. Например, асимметрия сополимера может снижать  $\sigma_{sat}$  до значения ниже  $\sigma^*$ , в результате чего получить пластичную межфазную границу не удастся [118]. Также отмечалось [118], что достаточной симметрии можно достичь либо за счет симметрии блок-сополимера, либо за счет силы набухания (см. уравнение (15.8)). Для асимметричного блок-сополимера поли(*X-b-B*), добавленного в смесь полиА и полиВ, экзотермическое взаимодействие между коротким сегментом *X* и гомополимером полиА может компенсировать энтропию растяжения более длинного блока *B*, необходимую для формирования межфазной границы с большой  $\sigma$ . Таким образом,  $\sigma_{sat}$  возрастает достаточно для того, чтобы при  $\sigma^*$  мог произойти переход от вытягивания цепей к трещинообразованию. Экспериментальные данные, согласующиеся с этим предсказанием, имеются в литературе [118]. Экзотермическое взаимодействие дает дополнительный выигрыш в виде увеличения проникновения гомополимера, что увеличивает количество зацеплений. Роль экзотермического взаимодействия блок-сополимера со взаимонерастворимыми компонентами смеси изучали Адедейи и Джемисон [119], а также Чо с сотр. [116]. Крамер с сотр. [118] суммировали требования для оптимального упрочнения межфазных границ. Эксперимент ясно свидетельствует, что желательно убедиться в том, что разрушение не происходит либо через вытягивание цепей (то есть необходимо, чтобы выполнялось  $N > N_e$ ), либо путем разрывов цепей (то есть необходимо, чтобы выполнялось  $\sigma > \sigma^*$ ). В общем случае эти требования противоречат друг другу, поскольку поверхностная плотность уменьшается при увеличении молекулярного веса блок-сополимера.

Выше мы обсуждали граничную активность, термодинамические и механические свойства диблок-сополимеров во взаимонерастворимых смесях. Активность мультиблоков (линейных и разветвленных), привитых цепей или даже статистических сополимеров также представляет интерес, однако на этих материалах проведено мало фундаментальных теоретических и экспериментальных исследований. Недавний теоретический анализ [120] показал, что статистические сополимеры вида полиА-со-В проявляют уменьшение межфазного натяжения при добавлении взаимонерастворимой смеси полиА и полиВ. Скорость, с которой уменьшается  $\Gamma$  при увеличении концентрации сополимера, была наибольшей при содержании сополимера  $f = 0,5$ , однако величина уменьшения ограничена тенденцией сополимера к макрофазному разделению, которая возрастает по мере увеличения  $\chi_{AB}$ . Макрофазное разделение может быть задержано использованием смеси сополимеров, состав которых слегка отличается с каждой стороны от  $f = 0,5$  (то есть это смесь сополимеров с  $f = 0,4$  и  $f = 0,6$ ). Эффективность статистического сополимера в снижении  $\Gamma$  существенно

ниже при любом значении  $\sigma$ , чем у соответствующего блок-сополимера, и нулевое  $\Gamma$  не достигается. Тем не менее анализ ясно показывает, что статистический сополимер должен мигрировать на межфазную границу смеси. Теоретическая работа [121] предсказывает, что как только статистический сополимер окажется на межфазной границе, он будет эффективно механически усиливать границу, потому что если  $\chi_{AB}$  не слишком велико, он может переходить туда и обратно через межфазную границу, образуя большие петли. Это предсказание, по-видимому, соответствует экспериментальным данным [114, 122, 123]. Было найдено, что для межфазных границ в смеси  $hPC-(PC-b-P2VP)-P2VP$  механическое усиление наиболее эффективно при симметричном статистическом сополимере ( $f = 0,5$ ) [124]. Подробный анализ структуры межфазной границы показывает, что композиционное уширение сополимера играет свою роль в усилении границы. Предполагается, что цепи, обогащенные ПС в большей степени, чем в среднем по составу, предпочтительно концентрируются на стороне ПС — и наоборот то же самое для сополимеров, обогащенных  $P2VP$ , в результате чего возникает межфазная граница изменяющегося состава, то есть высокосвязанная зацеплениями. Существенно, чтобы статистический сополимер содержал молекулы, взаимно растворимые с каждым из контактирующих полимеров, так чтобы формировалась широкая межфазная граница, способная передавать напряжение между фазами. При увеличении  $\chi$  межфазные границы будут тонкими, и для статистического сополимера будет более вероятно макрофазное разделение.

## V. Заключение и общие замечания

Мы рассмотрели фазовое поведение и граничную функцию блок-сополимеров и их смесей с гомополимером(ами). Основная концепция состоит в том, что гомополимеры способны расширять блоки сополимеров набуханием. Мы проиллюстрировали влияние силы набухания на фазовое поведение, формирование мицелл, межфазную сегрегацию, макрофазное разделение, эмульгирование, отсутствие эмульгирования, управление морфологией, межфазное натяжение, коалесценцию капель при смешении в расплаве и межфазную адгезию. Состав блок-сополимера (в том числе степень асимметрии) также важен в этих процессах. По сравнению с эмульсиями низкомолекулярных поверхностно-активных веществ, граничный слой в полимерных материалах более диффузный, так что сила набухания, по-видимому, играет относительно большую роль. В будущем будут развиваться теоретические и экспериментальные исследования по созданию новой архитектуры, например, двух двусторонних и привитых сополимеров [125].

## VI. Литература

1. E. Helfand and Y. Tagami, *J. Polym. Sci.*, B9, 741 (1971).
2. E. Helfand and A.M. SaPCe, *J. Chem. Phys.*, 62, 1327 (1975).
3. S. Wu, *Polymer*, 26, 1855-1863 (1985).

4. C.R. Lindsey, D.R. Paul and J.W. Barlow, *J. Appl. Polym. Sci.*, 26, 1 (1981).
5. R. Fayt, R. Jerome and P. Teyssie, *Polym. Eng. Sci.*, 27, 328 (1987).
6. R. Fayt, R. Jerome and P. Teyssie, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 19, 1269 (1981).
7. H.R. Brown, *Macromolecules*, 22, 2859 (1989).
8. C. Creton, E.J. Kramer and G. Hadzioannou, *Macromolecules*, 24, 1846–1853 (1991).
9. L. Leibler, *Macromolecules*, 15, 1283 (1982).
10. K.M. Hong and J. Noolandi, *Macromolecules*, 16, 1083 (1983).
11. L. Leibler, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.*, 16, 1–17 (1988).
12. S.H. Anastasiadis, J.K. Chen and J.T. Koberstein, *Macromolecules*, 22, 1449 (1989).
13. J. Janssen, «Dynamics of Liquid-Liquid Mixing», Ph.D. thesis, Eindhoven Univeristy of Technology (1993).
14. U. Sundararaj and C.W. Macosko, *Macromolecules*, 28, 2647 (1995).
15. N.C. Beck Tan, S.-K. Tai and R.M. Briber, *Polymer*, 37, 3509 (1996).
16. S.T. Milner and H. Xi, *J. Rheol.*, 40, 663 (1996).
17. S.T. Milner, *MRS Bulletin*, 22, 38–42 (1997).
18. P. Becher, *Emulsions: Theory and Practice*, ACS Monograph Series, Reinhold, New York, 1957.
19. F.S. Bates, M.F. Schulz, A.K. Khandpur, S. Forster, J.H. Rosedale, K. Almdal and K. Mortensen, *Faraday Discussions*, 98, 7–18 (1994).
20. T. Inoue, T. Soen, T. Hashimoto and H. Kawai, *J. Polym. Sci.*, A2(7), 1283 (1969).
21. E.L. Thomas, D.M. Anderson, C.S. Henkee and D. Hoffman, *Nature*, 334, 598 (1988).
22. D.A. Hajduk, P.E. Harper, S.M. Gruner, C.C. Honeker, G. Kim, E.L. Thomas and L.J. Fetters, *Macromolecules*, 27, 4063–4075 (1994).
23. E. Helfand and Z.R. Wasserman, *Macromolecules*, 9, 879 (1976).
24. A.N. Semenov, *Sov. Phys. JETP*, 61, 733 (1985).
25. M. Fujimura, H. Hashimoto, K. Kurahashi, T. Hashimoto and H. Kawai, *Macromolecules*, 14, 1196 (1981).
26. H. Hasegawa, T. Hashimoto, H. Kawai, T.P. Lodge, E.J. Amis, C.J. Glinka and C.C. Han, *Macromolecules*, 18, 67–78 (1985).
27. H. Hasegawa, H. Tanaka, T. Hashimoto and C.C. Han, *Macromolecules*, 20, 2120–2127 (1987).
28. L. Leibler, *Macromolecules*, 13, 1602 (1980).
29. F. S. Bates, *Macromolecules*, 18, 525 (1985).
30. F.S. Bates and M.A. Hartney, *Macromolecules*, 18, 2478 (1985).
31. K. Mori, H. Hasegawa and T. Hashimoto, *Polym. J.*, 17, 799 (1985).
32. S. Forster, A.K. Khandpur, J. Zhao and F.S. Bates, *Macromolecules*, 27, 6922 (1994).
33. G.H. Fredrickson and E. Helfand, *J. Chem. Phys.*, 87, 697 (1987).
34. J.H. Rosedale and F.S. Bates, *Macromolecules*, 23, 2329–2338 (1990).
35. T. Hashimoto, Y. Ijichi and L.J. Fetters, *J. Chem. Phys.*, 89, 2463 (1988).
36. K. Almdal, F.S. Bates and K. Mortensen, *J. Chem. Phys.*, 96, 9122–9132 (1992).
37. J. Rosedale, F.S. Bates, K. Almdal, K. Mortensen and G.D. Wignall, *Macromolecules*, 28, 1429–1443 (1995).
38. K. Almdal, J.H. Rosedale, F.S. Bates, G.D. Wignall and G.H. Fredrickson, *Physical Review Letters*, 65, 1112–1115 (1990).

39. G. ten Brinke, F. Karasz and W.J. MacKnight, *Macromolecules*, 16, 1827 (1983).
40. R.-J. Roe and W.-C. Zin, *Macromolecules*, 17, 189 (1984).
41. T.R. Maier, A.M. Jamieson and R. Simha, *Journal of Applied Polymer Science*, 51, 1053–1062 (1994).
42. T. Hashimoto, H. Tanaka and H. Hasegawa, *Macromolecules*, 23, 4378 (1990).
43. H. Tanaka, H. Hasegawa and T. Hashimoto, *Macromolecules*, 24, 240–251 (1991).
44. K.I. Winey, E.L. Thomas and L.J. Fetters, *Macromolecules*, 25, 2645–2650 (1992).
45. H. Tanaka and T. Hashimoto, *Polymer Comm.*, 29, 212–216 (1988).
46. B. Lowenhaupt, A. Steurer, G.P. Hellmann and Y. Gallot, *Macromolecules*, 27, 908–916 (1994).
47. H. Xie, Y. Liu, M. Jiang and T. Yu, *Polymer*, 27, 1928 (1986).
48. K.R. Shull, *J. Chem. Phys.*, 94, 5723–5738 (1990).
49. P.S. Tucker and D.R. Paul, *Macromolecules*, 21, 2801–2807 (1988).
50. M. Akiyama and A.M. Jamieson, *Polymer*, 33, 3582–3592 (1992).
51. P.S. Tucker, J.W. Barlow and D.R. Paul, *Macromolecules*, 21, 2794–2800 (1988).
52. A. Adediji, S.D. Hudson and A.M. Jamieson, *Polymer*, 38, 737 (1997).
53. A. Adediji, S.D. Hudson and A.M. Jamieson, *Macromolecules*, 29, 2449 (1996).
54. M.E. Fowler, J.W. Barlow and D.R. Paul, *Polymer*, 28, 1177 (1987).
55. M.E. Fowler, J.W. Barlow and D.R. Paul, *Polymer*, 28, 2145 (1987).
56. P.F. Green and T.P. Russell, *Macromolecules*, 25, 783–787 (1992).
57. K.H. Dai, E.J. Kramer and K.R. Shull, *Macromolecules*, 25, 220–225 (1992).
58. A.N. Semenov, *Macromolecules*, 25, 4967–4977 (1992).
59. A. Budkowski, J. Klein, U. Steiner and L.J. Fetters, *Macromolecules*, 26, 2470–2478 (1993).
60. D. Meier, *Polym. Prepr.*, 18(1), 340 (1977).
61. M.D. Whitmore and J. Noolandi, *Macromolecules*, 18, 2486 (1985).
62. L. Leibler, H. Orland and J.C. Wheeler, *J. Chem. Phys.*, 19, 3550 (1983).
63. M.D. Whitmore and J. Noolandi, *Macromolecules*, 18, 657 (1985).
64. D.J. Kinning, E.L. Thomas and L.J. Fetters, *Macromolecules*, 24, 3893 (1991).
65. K.R. Shull, *Macromolecules*, 26, 2346–2360 (1993).
66. A.M. Mayes and M. OlveradelaCruz, *Macromolecules*, 21 (1988).
67. S. Alexander, *J. Phys. France*, 38, 983 (1977).
68. P.G. deGennes, *Macromolecules*, 13, 1069–1075 (1980).
69. H.R. Brown, K. Char and V.R. Deline, *Macromolecules*, 23, 3383–3385 (1990).
70. H. Braun, B. Rudolf and H.-J. Cantow, *Polymer Bull.*, 32, 241–248 (1994).
71. S.T. Milner, T.A. Witten and M.E. Cates, *Europhys. Lett.*, 5, 413–418 (1988).
72. C. Prahsarn and A.M. Jamieson, *Polymer*, 38, 1273–1283 (1997).
73. P.G. deGennes, *Scaling Concepts on Polymer Physics*, Cornell University Press, Ithaca, 1979.
74. M. Benmouna and H. Benoit, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 21, 1227 (1983).
75. B. Lowenhaupt and G.P. Hellmann, *Polymer*, 32, 1065 (1991).
76. K. Mori, H. Tanaka and T. Hashimoto, *Macromolecules*, 20, 381–393 (1987).
77. B. Lowenhaupt and G.P. Hellmann, *Colloid Polym. Sci.*, 268, 885–894 (1990).
78. M.D. Whitmore and J.D. Vavasour, *Acta Polymerica*, 46, 341–360 (1995).
79. M.W. Matsen, *Macromolecules*, 28, 5765–5773 (1995).



80. D. Broseta and G.H. Fredrickson, *Journal of Chemical Physics* 93, 2927–2938 (1990).
81. R. Holyst and M. Schick, *Journal of Chemical Physics*, 96, 7728–7737 (1992).
82. D. Rigby, J.L. Lin and R.J. Roe, *Macromolecules*, 18, 2269 (1985).
83. F.S. Bates, W.W. Maurer, P.M. Lipic, M.A. Hillmyer, K. Almdal, K. Mortensen, G.H. Fredrickson and T.P. Lodge, *Phys. Rev. Lett.*, 79, 849 (1997).
84. G.H. Fredrickson and F.S. Bates, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 35, 2775–2786 (1997).
85. P.K. Janert and M. Schick, *Macromolecules*, 30, 137 (1997).
86. G.H. Fredrickson and F.S. Bates, *Eur. Phys. J. B*, 1, 71–76 (1998).
87. C. Harrats, S. Blacher, R. Fayt, R. Jerome and P. Teyssie, *J. Polym. Sci. Polym. Phys.*, 33, 801–811 (1995).
88. Z.G. Wang and S.A. Safran, *Journal De Physique*, 51, 185–200 (1990).
89. A. Adedeji, A.M. Jamieson and S.D. Hudson, *Macromolec. Chem. Phys.*, 197, 2521 (1996).
90. B. Lowenhaupt and G.P. Hellmann, *Colloid Polym. Sci.*, 272, 121–129 (1994).
91. J.R. Kim, A.M. Jamieson, S.D. Hudson, I. Manas-Zloczower and H. Ishida, *Macromolecules*, 31, 5383–5390 (1998).
92. A. Adedeji, A.M. Jamieson and S.D. Hudson, *Macromolecules*, 28, 5255–5261 (1995).
93. H. Keskkula, S.G. Turley and R.F. Boyer, *J. Appl. Polym. Sci.*, 15, 351 (1971).
94. A. Adedeji, A.M. Jamieson and S.D. Hudson, *Macromolecules*, 27, 4018–4019 (1994).
95. A. Adedeji, A.M. Jamieson and S.D. Hudson, *Polymer*, 36, 2753–2760 (1995).
96. G.E. Molau and H. Keskkula, *J. Polym. Sci.*, A-1(4), 1595 (1966).
97. W.D. Bancroft, *J. Phys. Chem.*, 17, 501 (1913).
98. W.D. Bancroft, *J. Phys. Chem.*, 19, 275 (1915).
99. E. Ruckenstein, *Langmuir*, 12, 6351 (1996).
100. R. Fayt, R. Jerome and P. Teyssie, *Makromol. Chem.*, 187, 837 (1986).
101. R.-E. Riemann, H. Braun, J. Weese and H.A. Schneider, *New Polym. Mater.*, 4, 131–139 (1994).
102. R.E. Riemann, H.J. Cantow and C. Friedrich, *Macromolecules*, 30, 5476–5484 (1997).
103. J. Noolandi and K.M. Hong, *Macromolecules*, 15, 482 (1982).
104. K.R. Shull and E.J. Kramer, *Macromolecules*, 23, 4769–4779 (1990).
105. R. Israels, D. Jasnow, A.C. Balazs, L. Guo, G. Krausch, J. Sokolov and M. Rafailovich, *Journal of Chemical Physics*, 102, 8149–8157 (1995).
106. T. Nose and T. Tanabe, *Macromolecules*, 30, 5457 (1997).
107. D.R. Paul and S. Newman (eds.), *Polymer Blends*, Academic Press, New York, 1978.
108. B.D. Favis, *Polymer*, 35, 1552–1555 (1994).
109. P. Lomellini, M. Matos and B.D. Favis, *Polymer*, 37, 5689–5694 (1996).
110. B.D. Favis, P. Cigana, M. Matos and A. Tremblay, *Canadian Journal of Chemical Engineering*, 75, 273–281 (1997).
111. G.I. Taylor, *Proc. Roy. Soc. (London)*, A146, 501 (1934).
112. (a) A.K. Chesters, *Trans. Ind. Chem. Eng. A*, 69, 259 (1991).  
(b) H. Wang, A.Z. Zinchenko and R.H. Davis, *Journal of Fluid Mechanics*, 265, 161–188 (1994).  
(c) A.Z. Zinchenko and R.H. Davis, *Physics of Fluids*, 7, 2310–2327 (1995).  
(d) I. Vinckier, P. Moldenaers, A.M. Terracciano and N. Grizzuti, *AIChE J.*, 44, 951–958 (1998).

- (e) A.J. Ramic, S.D. Hudson, A.M. Jamieson and I. Manas-Zloczower, submitted to *Polymer* (1999).
- (f) S.D. Hudson, A.J. Ramie, A.M. Jamieson and I. Manas-Zloczower, submitted to *AIChE J.* (1999).
- (g) A.J. Ramie, S.D. Hudson, A.M. Jamieson and I. Manas-Zloczower, submitted to *Macromolecules* (1999).
- (h) C.G.M. Maragoni, *Ann. Physik (Poggendorff)*, 3, 337–354 (1871).
113. J.W. Barlow and D.R. Paul, *Polym. Eng. Sci.*, 24, 525 (1984).
114. H.R. Brown, K. Char, V.R. Deline and P.F. Green, *Macromolecules*, 26, 4155–4163 (1993).
115. J. Washiyama, E.J. Kramer, C.F. Creton and C.Y. Hui, *Macromolecules*, 27, 2019–2024 (1994).
116. J.C. Cho, K.H. Kim and W.H. Jo, *Polymer Journal*, 28, 1060–1064 (1996).
117. J. Washiyama, E.J. Kramer and C.Y. Hui, *Macromolecules*, 26, 2928–2934 (1993).
118. E.J. Kramer, L.J. Norton, C.A. Dai, Y. Sha and C.Y. Hui, *Faraday Discussions*, 98, 31–46 (1994).
119. A. Adedeji and A.M. Jamieson, *Polymer*, 34, 5038 (1993).
120. D. Gersappe and A.C. Balazs, *Phys. Rev. E*, 52, 5061 (1995).
121. D. Gersappe, W.X. Li and A.C. Balazs, *Journal of Chemical Physics*, 99, 7209–7213 (1993).
122. K. Char, H.R. Brown and V.R. Deline, *Macromolecules*, 26, 4164–4171 (1993).
123. C.-A. Dai, B.J. Dair, K.H. Dai, C.K. Ober, E.J. Kramer, C.-Y. Hui and L.W. Jelinski, *Phys. Rev. Lett.*, 73, 2472 (1994).
124. C.A. Dai, C.O. Osuji, K.D. Jandt, B.J. Dair, C.K. Ober, E.J. Kramer and C.-Y. Hui, *Macromolecules*, 30, 6727 (1997).
125. R. Israels, D.P. Foster and A.C. Balazs, *Macromolecules*, 28, 218–224 (1995).



# 16. Факторы, влияющие на морфологию взаимонерастворимых полимерных смесей, полученных смешением в расплаве

Базиль Д. Фави

## I. Введение

Разработка новых материалов из многофазных полимерных смесей должна, в первую очередь, отвечать двум ключевым требованиям: возможности регулирования химических превращений на границах фаз и управления микроструктурой. Классические смеси, такие как ударопрочный полистирол, готовятся в реакторе, и разработаны сложные технологии управления химическими превращениями и морфологией дисперсных фаз во время полимеризации. Напротив, сегодняшний промышленный интерес к смесям в значительной степени связан с диспергированием и смешением полимеров в установках по смешению в расплаве, в частности, в экструдерах. Поэтому как модификация границ, так и морфология являются в настоящее время объектом интенсивных исследований, цель которых — определение способов управления указанными свойствами для широкого круга систем в условиях переработки в расплаве. Меньшая фаза во взаимонерастворимой полимерной смеси деформируема, в отличие от композитных материалов, которые содержат жесткую меньшую фазу. Таким образом, при переработке может быть получен широкий диапазон форм и размеров дисперсной фазы [1, 2]. Как правило, когда говорят о взаимонерастворимых смесевых системах, размер доменов может варьироваться от субмикрон до сотен микрон; при этом в зависимости от условий переработки могут быть получены морфологии сферических, эллипсоидальных, цилиндрических, ленточных, сонепрерывных типов, и типа «субвключений» (рис. 16.1). Конечная морфология формируется как баланс между процессами деформации-дезинтеграции и коалесценции.

После этого введения мы перейдем к обсуждению классической теории деформации и распада капель в ньютоновской системе, а также недавних разрабо-

ток, связанных с учетом эффекта вязкоупругости. В разделе III будут рассмотрены основные физические свойства, необходимые для управления размером частиц дисперсной фазы и, в определенной степени, их формой, в условиях смешения в расплаве. В частности, значительная часть раздела III касается межфазной модификации и взаимосвязи межфазных границ и морфологии. Среди всех переменных, влияющих на формирование морфологии, наиболее существенными являются аспекты, относящиеся к состоянию межфазных границ. Факторы, влияющие на регулирование формы, рассмотрены в аспекте переходов капля–волокно в разделе IV. Раздел V посвящен сложным морфологиям: сонепрерывным и с композитными каплями (капля в капле) структурам. Управление морфологией этих структур — непростое дело, но оно открывает потенциальную возможность разработки совершенно новых материалов. В разделе VI обсуждается формирование морфологии при использовании различного перерабатывающего оборудования.

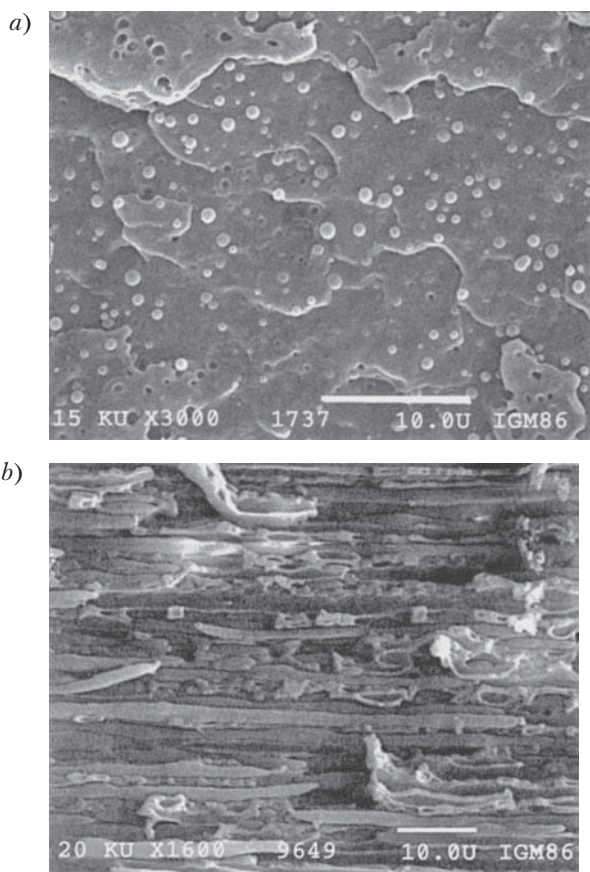


Рис. 16.1. Различные морфологии взаимонерастворимых смесей: *a* — диспергированные капли; *b* — диспергированные волокна; *c* — сонепрерывная морфология

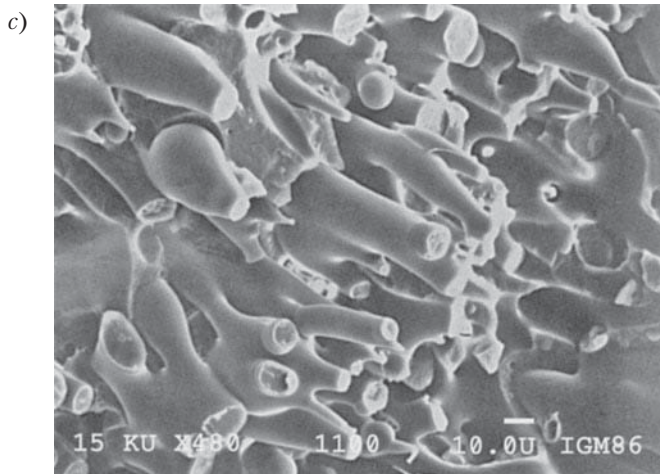


Рис. 16.1, окончание

## II. Теория деформации и распада капель

Эйнштейн [3] вывел выражение для вязкости твердых сфер в разбавленной суспензии. Олдройд [4] рассмотрел случай, в котором сферы жидкие. При изучении ньютоновских жидкостей, взвешенных в других жидкостях, Тэйлор [5, 6] заметил, что когда радиус капель достаточно велик или скорость деформации велика, капля распадается. Он вывел уравнения (16.1) и (16.2), из которых можно вычислить размер самой большой капли, существующей в жидкости, испытывающей деформацию с некоторой скоростью сдвига. Ключевыми факторами распада капель в этих уравнениях являются отношение вязкостей  $p$  (вязкость дисперсной фазы)/(вязкость матрицы); течение; капиллярное число  $Ca$ , которое является отношением деформирующего напряжения  $\eta_m \dot{\gamma}$  (произведение вязкости матрицы на скорость сдвига), создаваемого потоком и граничными силами  $\sigma/R$ , где  $\sigma$  — межфазное натяжение, а  $R$  — радиус капли. Эта работа была обобщена Коксом [7]. Первое выведенное Тэйлором уравнение имеет вид:

$$Ca = \eta_m R \dot{\gamma} / \sigma. \quad (16.1)$$

Если  $Ca$  мало, граничные силы доминируют, и формируется стабильная форма капли. При превышении критического размера  $Ca_{crit}$  капля становится неустойчивой и в конечном счете распадается. Тэйлор [5, 6] определил безразмерную группу  $E$  и развил следующее выражение для описания распада диспергированных частиц в ньютоновской системе в поле сдвигового течения:

$$E = Ca[(19p + 16)(16p + 16)]. \quad (16.2)$$

Тэйлор показал, что при распаде кажущаяся деформация капли  $D$ , определенная ниже, имеет величину 0,5, где  $L$  — длина частицы, а  $B$  — ширина:

$$D = (L - B)(L + B). \quad (16.3)$$

Теоретически при распаде капли  $E$  также имеет значение 0,5. Тэйлор продемонстрировал экспериментально, что для величин  $p$  от 0,1 до 1 распад капли происходит при  $D$  от 0,5 до 0,6. Уравнение (16.2) показывает, что отношение вязкостей, сдвиговое напряжение, диаметр капли и межфазное натяжение являются критическими переменными, контролирующими деформацию и распад капель в ньютоновской жидкости. Это уравнение, однако, не принимает в расчет коалесценцию. Тэйлор [5, 6] и Грейс [8] (рис. 16.2) изучали два основных типа течения — однородный сдвиг (использовался аппарат с параллельными пластинами), и гиперболический (растягивающий) поток на четырехроликовом аппарате. Поле растягивающего потока оказалось гораздо более эффективным для распада капель, а диапазон предельного отношения вязкостей намного больше, чем при однородном сдвиге. На рис. 16.2 видно, что: а) капли стабильны, когда их число  $Ca$  меньше критической величины; б) деформация и распад капли легче всего происходят при  $p = 0,25-1$  для сдвигового течения, а растягивающий поток; в) более эффективен для распада и диспергирования, чем сдвиговый поток.

Для ньютоновских капель в ньютоновской матрице в условиях сдвигового потока Карам и Беллингер [9] и Тавгак [10] обнаружили зависимость  $U$ -типа распада капель от величины отношения вязкостей, которая показывает, что имеются верхний и нижний пределы отношения вязкостей, вне которых распад не происходит. Карам и Беллингер [9] указывали, что в однородном сдвиговом потоке распад капель происходит при  $0,005 < p < 3,0$ . Тавгак [10] называл область  $0,0033 < p < 3,7$ . При большом значении отношений вязкостей вязкостные силы, которые разрывают каплю, не могут преодолеть граничные силы, удерживающие ее стабильной, в то время как при малом значении отношения вязкостей капля сильно деформируется, но не разрушается. Румшейдт и Мэсон [11], изучавшие ньютоновские жидкости, наблюдали различные типы деформации и распад сферических капель как в гиперболическом, так и в сдвиговом потоках. В сдвиговом потоке распад не наблюдался при  $p = 6,0$ . При  $p = 1$  капля начинала резко растягиваться в цилиндр, в котором затем формировалась шейка в середине. Шейка истончалась до тех пор, пока не возникали две одинаковых дочерних капли и три сателлита. При  $p = 0,7$  капли вытягиваются в длинные цилиндрические нити, которые затем распадаются на большое число мелких капелек. При малой величине отношения вязкостей (например,  $p = 2 \cdot 10^{-4}$ ) капля принимает сигмовидную форму, а мелкие капли стекают с кончиков; это называется «концевое стекание». Авторы выявили два режима деформации и распада при гиперболическом течении. Когда  $p > 0,2$ , капля вытягивается в виде нити, которая распадается на мелкие капли. При  $p < 0,2$  концы частиц вытягиваются в острия, с которых фрагменты дисперсной фазы уходят по механизму «концевого стекания» (см. главу 9.)

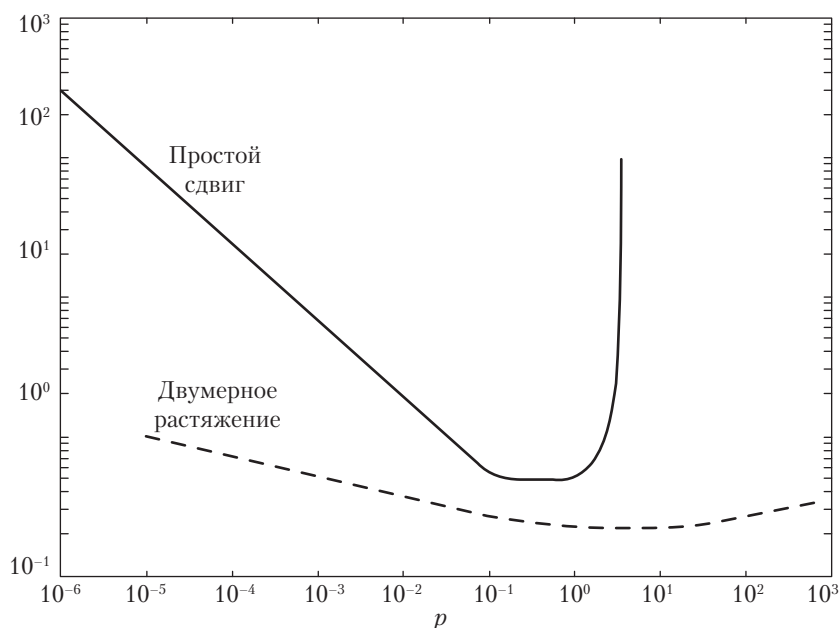


Рис. 16.2. Критическое значение капиллярного числа в зависимости от отношения вязкостей  $p = \eta_d/\eta_m$  при простом сдвиге и в плоском гиперболическом потоке (двумерный растягивающий поток) [8]

Вышеупомянутое исследование Румшейдта и др. [11] показывает, что за диспергирование одной жидкости в другой в значительной степени ответственны два основных механизма: один механизм — прямое разрушение или расщепление капель; другой — распад тонкой деформированной нити на ряд мелких капель. Последний эффект называется «капиллярной неустойчивостью», и он часто наблюдается в переходных сдвиговых условиях или после прекращения течения (рис. 16.3). Рассмотрим капиллярную неустойчивость подробно.

Поскольку сфера отвечает наименьшей площади поверхности для данного объема, межфазное натяжение между двумя жидкостями ведет к тому, что несферическая форма массы одной жидкости в среде другой жидкости будет неустойчивой. Капиллярная неустойчивость определяется как неустойчивость цилиндрической жидкой нити, находящейся в другой жидкости. Лорд Рэлей первым предложил модель [13] роста искажений в вязкой струе в воздухе. Затем Томотика [14] распространил эту теорию на ньютоновскую жидкость и нашел, что время, необходимое для распада по механизму капиллярной неустойчивости, зависит от таких параметров, как межфазное натяжение, отношение вязкостей и начальный диаметр нити. Цилиндрическая нить постепенно искажается по синусоидальному закону, но, в соответствии с теорией, искажения с длиной волны  $\lambda$ , превышающей исходную окружность нити, растут со временем по экспоненциальному закону, выраженный уравнением (16.4):

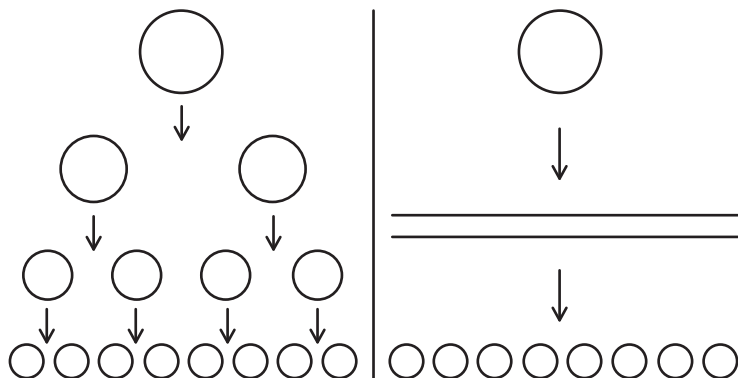


Рис. 16.3. Схематическое представление двух механизмов диспергирования: слева ступенчато-равновесный механизм повторного распада при  $Ca_{crit}$ ; справа переходный механизм распада нити при растяжении. Из работы Янсена и Мейера [12]

$$\alpha = \alpha_0 \exp(qt). \quad (16.4)$$

где в уравнении  $\alpha$  — амплитуда искажения за время  $t$ ;  $\alpha_0$  — начальная амплитуда;  $q$  — скорость роста этого искажения, определяемая как

$$q = \sigma \Omega(\lambda, p) / 2\eta_m R_0, \quad (16.5)$$

где  $\sigma$  — межфазное натяжение;  $\eta_m$  — начальная сдвиговая вязкость матрицы;  $R_0$  — исходный радиус нити.

Функцию  $\Omega$  можно рассчитать из оригинальных уравнений Томотики; она имеет конкретное значение для данного волнового числа, определяемого как  $X = 2\pi R_0 / \lambda$  и зависящего от отношений вязкостей двух жидкостей. Для данного отношения вязкостей — то есть отношения (вязкость нити)/(вязкость матрицы) — имеется длина волны, для которой рост амплитуды будет наибо́льшим. По оценке Томотики, распад нити происходит при  $\alpha = 0,8R_0$ . Время распада  $t_b$  оценивается с помощью следующего уравнения:

$$t_b = (1/q) \ln(0,8R_0/\alpha_0) \quad (16.6)$$

Стоун с сотр. [15] наблюдали другой тип распада, называемый «концевым сжатием», который конкурирует с капиллярной неустойчивостью. Концевое сжатие является формой однородного распада, при котором распад волокна начинается с концов нити. Этот тип распада, как оказалось, зависит от отношения вязкостей и начального отношения  $L/D$  вытянутой капли. Распад через концевое сжатие может приводить к распределению частиц по размерам.

Недавно в ряде исследований в общие модели, связанные с морфологией смесей, был введен эффект вязкоупругости. Шольц с сотр. [16] и Грэблинг с сотр. [17]

в своих работах по изучению реологических свойств взаимонерастворимых полимерных смесей в расплаве, показали, что выраженное проявление упругости благодаря межфазному натяжению эффективно на низкой частоте. Оказывается, что упругие свойства высоко чувствительны к морфологическому состоянию смесей. В случае полимерных смесей и в диапазоне низких концентраций, когда один компонент диспергирован в виде капель в матрице из другого компонента, модуль упругости выше, чем модуль матрицы в концевой зоне из-за деформации капель. Увеличение упругости наблюдается, только если начальная сдвиговая вязкость или комплексный модуль упругости дисперсной фазы ниже такового матрицы. При этих условиях можно воспользоваться теоретическими подходами для предсказания реологического поведения многофазной системы [4, 18].

Палиерн [18] развил модель, которая способна предсказывать линейное вязкоупругое поведение полимерных эмульсий, исходя из размера вязкоупругих капель, диспергированных в вязкоупругой матрице, и межфазного натяжения между компонентами. Комплексный модуль упругости эмульсии из вязкоупругих полидисперсных капель можно представить в выражениях комплексного модуля каждой отдельной фазы, межфазного натяжения и радиуса капель как

$$G_b^*(\omega) = G_m^*(\omega) \frac{1 + 3\sum_i \phi_i H_i(\omega)}{1 - 2\sum_i \phi_i H_i(\omega)}, \quad (16.7)$$

где  $G_b^*$  и  $G_m^*$  — комплексные модули смеси и матрицы;  $\phi_i$  — объемная доля дисперсной фазы, относящаяся к частицам с радиусами  $R_i$ .  $H_i(\omega)$  имеет вид:

$$H_i(\omega) = \frac{\frac{4\sigma}{R_i} (2G_m^*(\omega) + 5G_I^*(\omega)) + (G_I^*(\omega) - G_m^*(\omega))(16G_m^*(\omega) + 19G_I^*(\omega))}{\frac{40\sigma}{R_i} (G_m^*(\omega) + G_I^*(\omega)) + (2G_I^*(\omega) + 3G_m^*(\omega))(16G_m^*(\omega) + 19G_I^*(\omega))}, \quad (16.8)$$

где  $\sigma$  — межфазное натяжение между матрицей и включением;  $G_I^*$  — модуль сдвига включений.

Эта модель сводится к модели Олдройда, если компоненты ньютоновских жидкостей и капли имеют одинаковый размер. Приближение Палиерна было успешно применено для предсказания межфазного натяжения между несколькими полимерами [19, 20].

Ли и Парк [21] вывели определяющее уравнение для описания формирования морфологии во взаимонерастворимых смесях. В их модели вместо использования подхода через деформацию одиночных капель было принято строение межфазной границы, площадь которой и ее анизотропия уравновешены благодаря конкуренции между течением и межфазным натяжением. Их модель применима к различным полям течения, а также различным объемным долям смесей, и, следовательно, учитывает эффекты коалесценции. Авторы провели успешное сравнение теоретических предсказаний динамического осциллирующего течения с экспериментами, проведенными на смесях ПС–ЛПЭНП. Недавно было проведено сравнение между моделями Палиерна и Ли и Парка [22]. В других работах изучалось влияние вязкоупругости при условиях, аналогичных условиям переработки в расплаве, что будет рассмотрено в разделе III.С.



### III. Влияние свойств материала на морфологию

#### А. Отношение вязкостей

Было показано, что отношение вязкостей — то есть отношение (вязкость дисперсной фазы) / (вязкость матрицы) — является одной из наиболее значимых переменных, определяющих морфологию смесей. Как правило, если меньший компонент имеет более низкую вязкость, чем больший компонент, то меньший компонент будет равномерно и мелко диспергирован. Напротив, меньший компонент будет диспергирован крупными включениями, если его вязкость выше, чем у большего компонента. Авгеропулос с сотр. [23] показали с помощью ПЭМ, что размер частиц в смеси ЭПДМ–ПБ (тройной этиленпропиленовый сополимер–полибутадиен) возрастает с увеличением отношения вязкостей смешиваемых компонентов (рассчитанного по отношению крутящих моментов). Каргер-Кочиш с сотр. [24] изучали смеси ЭПДМ–полипропилен, и также обнаружили линейную связь между среднечисленным диаметром частиц меньшей фазы (ЭПДМ) и отношением вязкостей. Они нашли, что тонкое диспергирование достигается при низком содержании этилена и низком  $M_n$  ЭПДМ, а величина отношения вязкостей близка к единице.

При разработке новых полимерных смесей принято считать, что отношение вязкостей должно быть равно примерно единице. Согласно результатам Румшейдта и Мэсона [11] и Грейса [8] (рис. 16.2), капли деформируются в эллипсоиды под воздействием сдвигового течения, но не распадаются при отношении вязкостей  $p > 3,7$ . Однако во многих исследованиях было показано, что требования к величине отношения вязкостей при переработке полимерных смесей могут быть гораздо шире, чем ожидалось. Ву [25] показал, что дисперсная фаза каучука в каучук-полиамидных смесях может распадаться в ходе двухшнековой экструзии даже при  $p > 4$ . Однако из-за сложных полей течения невозможно отнести этот распад либо за счет вязкоупругости дисперсной фазы, либо из-за наличия поля растягивающего течения. Ву предположил, что по мере того, как отношение вязкостей отступает от единицы в обе стороны, диспергированные частицы становятся крупнее. Фави и Шалифу [26] показали для поликарбонатно-полипропиленовых смесей, что значительный распад частиц в камере закрытого смесителя (в основном аппарат сдвигового смешения) происходит даже при отношении крутящего момента дисперсной фазы к крутящему моменту матрицы, равном 13. Отношение вязкостей, как выяснилось, оказывает заметное влияние на морфологию дисперсной фазы: размер частиц возрастает в 3–4 раза при увеличении отношения крутящих моментов от 2 до 13 (рис. 16.4). Уменьшение размера частиц меньшей фазы достигалось при отношении моментов, равном 1, а минимальный размер частиц отмечался при отношении примерно 0,25. Этот минимальный размер частиц довольно хорошо совпадал с таковым для ньютоновских жидкостей в сдвиговом потоке. Авторы исследования сообщали о наблюдении верхнего и нижнего пределов отношения вязкостей, вне которых распад капель уменьшается. Последующая работа показала, что распад дисперсной фазы в смесях ПК–ПП с высоким отношением вязкостей намного более эффекти-



вен при двухшнековой экструзии, чем в закрытом смесителе [27]. Зависимость размера фазы от отношения вязкостей в двухшнековом экструдере очень похожа на таковую для ньютоновской жидкости в поле растягивающего течения.

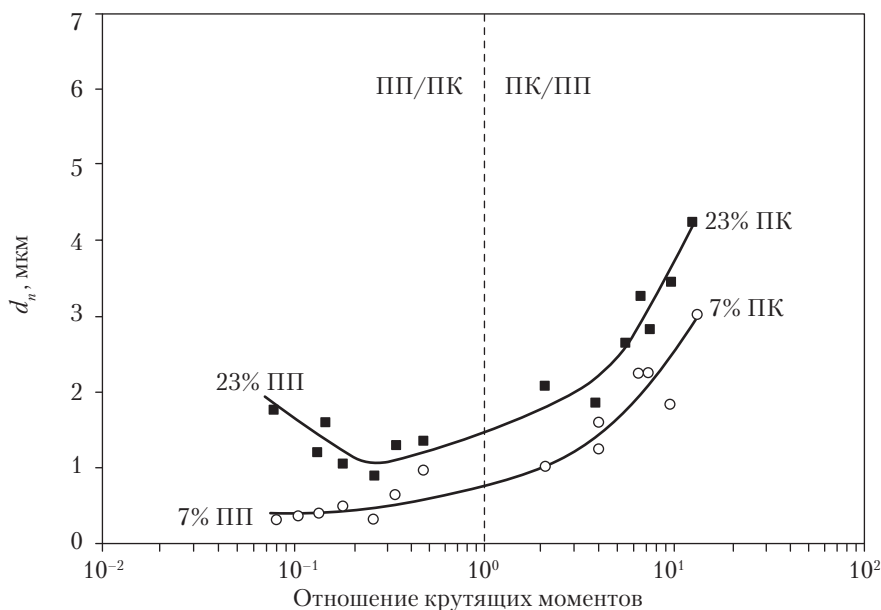


Рис. 16.4. Влияние отношения крутящих моментов (вязкостей) на среднечисленный диаметр в диапазоне отношений от 0,078 до 12,8 для смесей ПП и ПК [26]

Из результатов обоих экспериментов и теории Тэйлора ясно, что при условиях установившегося распада в сдвиговом потоке более низкое отношение вязкостей (внутри вышеуказанного диапазона) ведет к снижению размера частиц дисперсной фазы. В тех случаях, когда большую роль играет капиллярная неустойчивость, механизм, контролирующий влияние вязкости компонентов, может быть совершенно иным. Уравнение (16.6) показывает, что более высокая вязкость матрицы стабилизирует волокно в противовес капиллярной неустойчивости. Увеличение отношения вязкостей системы ведет к значительному увеличению времени распада нити [28, 29]. При изучении начального смешения двух взаимонерастворимых жидкостей в двумерной прямоугольной ячейке Канг с сотр. [30] нашли, что переходный процесс распада больше зависит от вязкости матрицы, чем от отношения вязкостей. Более высокая вязкость матрицы приводила к более равномерно распределенной дисперсии, потому что это увеличивало время распада, подавляя, тем самым, первичную релаксацию на нижних витках шнека. Янсен и Майер [12] сообщали, что для ньютоновских жидкостей переходный механизм распада нити в процессе растяжении, как правило, дает меньшие капли, чем ступенчато-равновесный механизм повторяющегося распада капилель при  $Ca_{crit}$ .

## Б. Состав

Если для данной смеси  $A-B$  исследуется полный диапазон составов, то можно выделить три основных области: 1) область, в которой фаза  $A$  диспергирована в матрице  $B$ ; 2) промежуточная область обращенных фаз, в которой обе фазы  $A$  и  $B$  непрерывны; 3) область, в которой фаза  $B$  диспергирована в матрице  $A$  (рис. 16.5). Сонепрерывные морфологии — важное явление, связанное с составом — будут рассмотрены отдельно в разделе V.A.

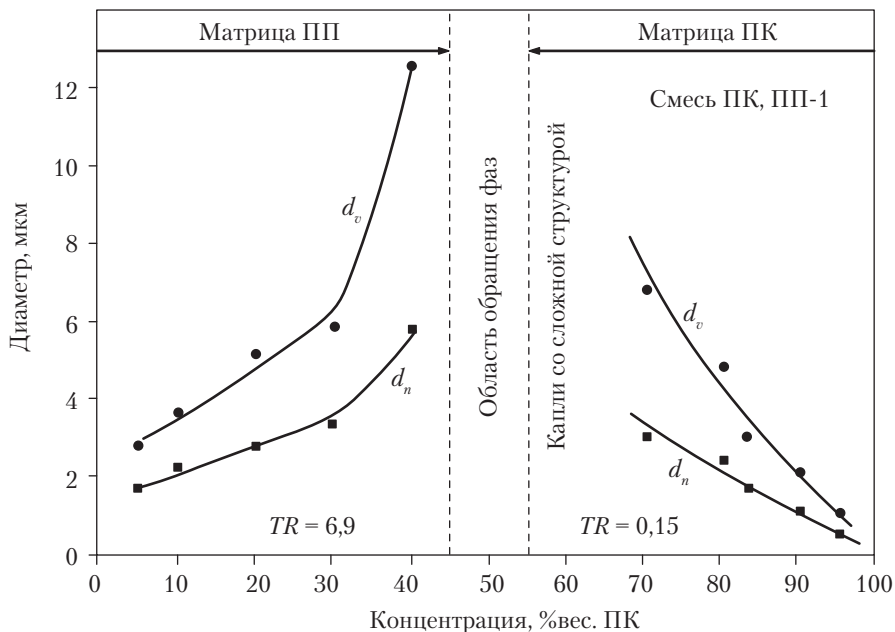


Рис. 16.5. Зависимость размеров частиц фазы  $d_n$  (■) и  $d_v$  (●) от состава смеси ПК с ПП [32]

Конечная морфология отражает баланс между явлениями деформации и распада, с одной стороны, и коалесценции — с другой. Поэтому множество морфологических структур может быть получено путем изменения состава. Увеличение доли дисперсной фазы ведет к увеличению размера частиц из-за коалесценции. Элмендорп и Ван дер Вегдт [31] утверждали, что коалесценция может начинаться при содержании дисперсной фазы всего лишь 1%. Это утверждение хорошо иллюстрирует рис. 16.5 на примере смесей ПК–ПП [32]. При низких концентрациях ПК виден монотонный рост размера фазы при увеличении его содержания в составе. При содержании ПК 40 %объемн. размер меньшей фазы становится очень чувствительным к концентрации из-за существенного увеличения взаимодействий частица-частица и коалесценции. Структура двух непрерывных фаз в этой смеси возникает примерно при 50%.

Если конкретное исследование проводится в определенном смесительном устройстве при фиксированных условиях, определение влияние состава на размер частиц предоставляет замечательные данные для оценки степени коалесценции. Увеличение концентрации второй фазы увеличивает число частиц и, следовательно, число столкновений частица-частица. Фактически, при этих условиях увеличение размера частиц полностью определяется степенью коалесценции (рис. 16.6). При анализе столкновения двух идентичных частиц в сдвиговом потоке коалесценцию следует рассматривать как происходящую по следующей схеме: сначала, при столкновении, частицы деформируются, а материал матрицы выталкивается из области между ними. Затем капли разрываются, образуются шейки, и, наконец, две капли сливаются в одну частицу. Степень коалесценции определяется множеством параметров, главными из которых являются объемная доля дисперсной фазы, радиус частицы, вязкость каждой фазы и межфазное натяжение, которое служит основной движущей силой коалесценции.

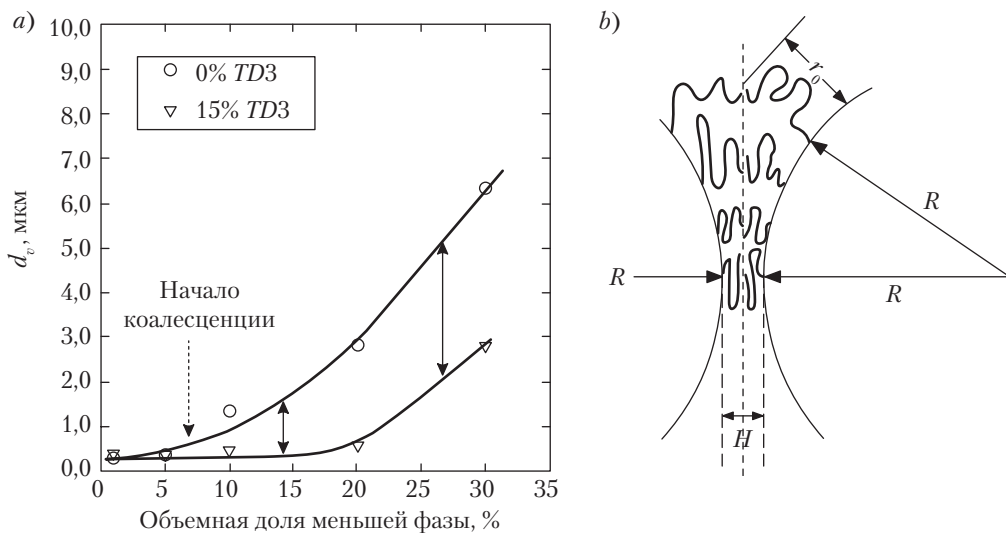


Рис. 16.6. а) Диаграмма «размер фазы–состав» для смесей этиленпропиленовый каучук–полистирол, показывающая развитие коалесценции и подавление коалесценции после добавления межфазного модификатора TD3. Количество модификатора связано с количеством дисперсной фазы [50]. б) Схематическое представление двух частиц радиуса  $R$ , разделенных на малое расстояние  $H$ . Энтропийное отталкивание поверхностных цепей полимера точно уравновешивает Ван-дер-ваальсовское притяжение [60]

В ряде исследований эффект коалесценции принимался в расчет при формировании морфологии смеси [31, 33–35]. Токита [33] получил выражение для размера частиц дисперсной фазы в полимерных смесях, в котором состав входит как одна из переменных. Теория основана на том факте, что смешение включает непрерыв-

ный распад и коалесценцию диспергированных частиц. Токита определил константы скорости для распада капель и для коалесценции. (Последняя константа основана, преимущественно, на теории Смолуховского [36].) Для равновесного состояния, когда распад и коалесценция сбалансированы, Токита получил следующее уравнение для равновесного размера частиц  $d_e$ :

$$d_e \approx \frac{24P_r\sigma}{\pi\tau_{12}} \left( \phi_d + \frac{4P_rE_{DK}}{\pi\tau_{12}} \phi_d^2 \right), \quad (16.9)$$

где  $\tau_{12}$  — сдвиговое напряжение;  $\sigma$  — межфазное натяжение;  $E_{DK}$  — энергия разрушения полимера в объеме;  $\phi_d$  — объемная доля дисперсной фазы;  $P_r$  — вероятность того, что столкновение приведет к коалесценции.

Теория предсказывает, что по мере возрастания величины поля напряжений размер частиц уменьшается, межфазное натяжение уменьшается, и объемная доля дисперсной фазы падает. Эти тенденции находятся в согласии с более ранними работами [5, 6]. Фави и Уиллис [37] получили обобщенную кривую размера частиц в зависимости от состава для нескольких взаимонерастворимых систем, соответствующую зависимости  $\phi + k\phi^2$ , которую следовало ожидать по теории Токиты [33]. Аналитическое выражение теории Токиты, однако, не очень хорошо описывало экспериментальные данные Фави и Уиллиса. По-видимому, расхождение связано с переоценкой в теории влияния напряжения сдвига на распад частиц. Существенным недостатком теории Токиты является то, что она предсказывает нулевой размер частиц при бесконечном разбавлении.

Элмендорп и Ван дер Вегдт [31] получили выражение для описания коалесценции сферических частиц под действием напряжения сдвига. Рассматривая случай, когда две сферические частицы приближаются друг к другу ближе критического расстояния  $h_c$ , они определили критическое время коалесценции между появлением капли на границе раздела жидкость–жидкость и разрывом промежуточной пленки. По их оценке для подвижной границы раздела время критической коалесценции  $t_c$  составляет:

$$t_c = (3\eta_m R/2\sigma) \ln (R/2h_c). \quad (16.10)$$

Этот подход также развивал Честерс [38]. Как указывали Утрацкий и Ши [39], ввиду относительно большого размера капель в полимерных смесях и очень низкого коэффициента диффузии полимера в полимерной системе, трудно себе представить, что теория Смолуховского, основанная на броуновском движении, будет доминирующей при описании явления коалесценции, особенно в среде динамического смешения. Эта проблема требует дальнейшего анализа.

Из предшествующего обсуждения понятно, что степень коалесценции, и, следовательно, зависимость размера фазы от состава будет сильно зависеть от межфазного натяжения пары взаимонерастворимых полимеров. Недавние работы показали, что коалесценция может быть подавлена в широком интервале концентраций во взаимонерастворимой бинарной смеси с низким межфазным натяжением (3,4 мН/м

в смеси ПЭ–ПВХ [40]), тогда как системы с высоким межфазным натяжением, такие как смеси ПА–ПЭ (14–18 мН/м), проявляют сильную зависимость размера фаз от состава [41, 42]. Взаимосвязь коалесценция–межфазное натяжение требует дальнейшего изучения. Влияние на коалесценцию межфазной модификации обсуждается в разделе III.Д.

## В. Упругость

Роль отношения модулей упругости в определении размера и формы меньшей фазы в полимерной смеси остается одним из наименее изученных аспектов этой области. Классическое исследование проблемы было проведено Ван Оуэном [43]; в нем автор показал, что при течении в капилляре существует два вида дисперсии: расслоение и переход капли–волокна. Такая морфология, как оказалось, зависит от размера частиц, межфазного натяжения и различий в вязкоупругих свойствах между двумя фазами. В смесях ПС с полиметилметакрилатом (ПММА), было обнаружено, что ПММА, который имел самую большую вторую разность нормальных напряжений, образует капли в матрице ПС. Добавка низкомолекулярного ПММА в ту же самую систему привела к расслоению. Ван Оуэн указывал, что в тех случаях, когда дискретные капли были меньше 1 мкм, различие в морфологии между сопряженными смесями (то есть расслоение–капли) исчезало, что указывало на то, что упругий вклад в межфазное натяжение более не был определяющим. Ван Оуэн показал, что вклад упругости в межфазное натяжение может вести к следующей тенденции: фаза с более высокой упругостью будет инкапсулировать фазу с меньшей упругостью. Он обратил внимание на то, что, как правило, трудно деформировать высокоупругий материал, и получил выражение:

$$\sigma_{\text{eff}} = \sigma + \frac{d}{12} [(N_2)_d - (N_2)_m], \quad (16.11)$$

где  $\sigma_{\text{eff}}$  — эффективное межфазное натяжение при динамических условиях;  $\sigma$  — статическое межфазное натяжение;  $d$  — диаметр капли;  $N_{2d}$  и  $N_{2m}$  — вторая разность нормальных напряжений для дисперсной фазы и матрицы.

Флумерфельт [44] сообщал, что когда ньютоновские капли разбиваются в поле растягивающего потока, не наблюдается нижнего предельного размера капель, ниже которого распада капель не происходит. Это наблюдение было недавно подтверждено Янсенем и Майером [12]. Данный результат подчеркивает эффективность растягивающего течения при распаде капель, о чем говорилось выше.

Используя прибор Куэтта и жидкости с одинаковой вязкостью, но различными уровнями нормальных напряжений при комнатной температуре, Элмендорп с сотр. [45] исследовали микрореологическое поведение полимерных смесей. Авторы показали, что экспериментальные данные по деформации и распаду частиц находятся в хорошем согласии с теорией для ньютоновских жидкостей. Однако для вязкоупругих жидкостей они обнаружили, что нормальные напряжения, проявляемые капельной фазой, имеют тенденцию к ее стабилизации, как и предсказывал

Ван Оуэн. Хан с сотр. [46] развили теоретический подход к предсказанию деформации и распада жидких вязкоупругих капель в растягивающем потоке.

В других работах [47, 48] было показано, что морфология полимерной смеси чувствительна к изменениям напряжения сдвига и скорости сдвига в закрытом смесителе. Эти результаты свидетельствуют, что теория Тэйлора переоценивает размер частиц. Другие исследования [49, 50], также проведенные на закрытых смесителях, подтвердили этот вывод; авторы связали расхождение, в первую очередь, с вязкоупругой природой капли. В одной из этих работ было показано, что определенный на опыте минимальный диаметр частиц в смесях ПС–этиленпропиленовый сополимер, который достигался при 1%-ном содержании меньшей фазы, был в четыре раза выше предела Тэйлора. Поскольку уровень коалесценции в этих опытах был пренебрежимо мал, указанное различие следует связать либо с природой поля потока, либо с вязкоупругой природой системы. Хотя закрытые смесители являются преимущественно устройствами сдвигового смешения, они также могут подвергать частицы растягивающему течению при проходе расплава между роторами во время смешения. Однако если бы наблюдаемый эффект генерировался растягивающим компонентом потока, то он был бы другого направления. Было сделано заключение, что за несоответствие с пределом Тэйлора ответственна вязкоупругая природа жидкости. По-видимому, оно в первую очередь возникает из-за переоценки влияния напряжения сдвига [37, 47, 48]. Упругий компонент расплавленных полимеров позволяет им лучше удерживать форму после деформации.

Недавно с помощью аппарата визуализации было показано [51], что в простом сдвиговом потоке капли полипропилена растягиваются перпендикулярно направлению потока в более упругой полистирольной матрице. Этот эффект уширения оказался пропорциональным различию вторых разностей нормальных напряжений между двумя фазами. Образование листов и эффект уширения ведет к большей чем однородная площадь межфазной границы. После прекращения сдвига листы сжимаются. Сведения о дальнейших исследованиях, связывающих вязкоупругость с морфологией фаз, содержатся в разделе II.

## Г. Напряжение сдвига

Эффект напряжения сдвига (где  $\tau_{12} = \eta_m \cdot \dot{\gamma}$ ), описываемый уравнениями Тэйлора (16.1) и (16.2), показывает, что размер фаз обратно пропорционален приложенному напряжению сдвига. То есть увеличение напряжения сдвига вызывает уменьшение размера капель. Для системы ПЭ–ПС было показано, что сдвиг при высоком напряжении приводит к более мелкой фазовой морфологии [52]. В этом случае напряжение сдвига, по-видимому, важнее, чем отношение вязкостей, поскольку изменение молекулярного веса ПЭ или температуры смешения — параметров, которые, как ожидалось, должны были влиять на отношение вязкостей — не сказывались на масштабе морфологии.

Различные авторы, однако, сообщали, что изменение напряжения сдвига в два-три раза оказывает незначительное влияние на размер частиц [26, 47, 49]. Средний диаметр частиц дисперсной фазы в смеси 7 %объемн. ПК–ПП был мало чувствите-

лен к напряжению сдвига в диапазоне изменения в два-три раза независимо от того, прилагалось ли напряжение сдвига в закрытом смесителе [47] или в двухшнековом экструдере [27].

В целом можно считать, что результаты показывают, что для того, чтобы преодолеть влияние отношения вязкостей при регулировании размера частиц дисперсной фазы, необходимы большие изменения в напряжении сдвига. С другой стороны, размер частиц сильно зависит от межфазного натяжения, отношения вязкостей и модулей упругости. Недавно Фортельный с сотр. [53] провели исследование влияния скорости смешения на размер капель дисперсной фазы в смеси 50/50 ПА-[ПФО + ПС]. Авторы обнаружили, что в концентрированных системах средний размер частиц растет при увеличении скорости смешения максимум до 80 об/мин, а затем размер начинает уменьшаться. Они полагали, что в концентрированных системах размер капель отвечает динамическому равновесию между распадом и коалесценцией.

Изменение напряжения сдвига может влиять на форму частиц дисперсной фазы. Виноградов с сотр. [54, 55] сообщали об образовании волокон ПЭ в матрице ПС в тех случаях, когда расплав продавливался через фильеру, или когда расплав деформировался в поле однородного сдвига [55]. В обоих случаях образование волокон определялось взаимосвязью между отношением вязкостей полимеров и напряжением сдвига. Образование фибрилл в смесях из несовместимых полимеров происходит при достижении некоторого напряжения сдвига; при уменьшении отношения вязкостей критическое напряжение сдвига становится ниже.

Недавно Гонсалес-Нуньес с сотр. [56] сообщали, что увеличение напряжения сдвига от 17 до 29 кПа приводило к изменению формы частиц дисперсной фазы в смесях ПА-6-ПЭ, полученных экструзией через щелевую головку. При низком напряжении сдвига фаза нейлона диспергировалась в матрице ПЭ в виде сферических частиц. Увеличение напряжения сдвига приводило к более сильной деформации дисперсной фазы и возникновению волокноподобных образований.

В работе по исследованию механизмов распада капель в кавитационном потоке Канг с сотр. [30] утверждали, что высокие скорости сдвига, по-видимому, оказывают отрицательное воздействие на переходный процесс распада из-за подавления капиллярной неустойчивости во время течения. Однако конечная морфология оказывается независимой от скорости сдвига.

## Д. Модификация границ

В большинстве случаев совместимость усиливается при использовании блок- или привитых сополимеров с особыми сегментами, способными к физическому и/или химическому взаимодействию с компонентами смеси. Блок-сополимеры обычно разрабатываются таким образом, чтобы данный блок был растворим в данной фазе. Если блок-сополимер расположен на межфазной границе, он будет соединяться и разъединяться с каждой фазой, эффективно связывая два компонента вместе. Соплимеры можно добавлять в расплав как дискретный третий компонент, или его можно создавать *in situ* при переработке, что будет рассмотрено в главе 17.

Основной эффект модификации границ на морфологию взаимонерастворимой смеси состоит в уменьшении размера частиц и сужении распределения частиц по размерам [57, 58]. Уменьшение размера связано как уменьшением межфазного натяжения, так и уменьшением коалесценции. Фактически, если на границе фаз имеются сильные взаимодействия, средний размер частиц может не зависеть от состава вплоть до области двух непрерывных фаз. Такой эффект продемонстрировали Уиллис с сотр. [59] для смесей стирол–малеиновый ангидрид–бромбутил каучук, совместимость которых стимулировалась диметиламиноэтанолом, а также Элмендорп и Ван дер Вегд [31]. Сигана с сотр. [50] показали, что коалесценция в смеси этиленпропиленового каучука (ЭПК) с полистиролом (ПС) подавляется при добавлении межфазного модификатора градиентного двублочного сополимера стиролэтиленбутилена (СЭБ), тогда как в системе без компатибилизатора заметная коалесценция наблюдалась при концентрациях дисперсной фазы выше 5% (см. рис. 16.6, *a*). В недавней работе [60] было предположено, что как динамическая, так и статическая коалесценция могут ингибироваться при концентрациях сополимера, намного ниже предела насыщения слоя на границе раздела. Для смеси 30/70 полиметилметакрилат–полистирол соответствующая оценка показывает, что необходимо покрыть лишь 5% границы, чтобы предотвратить динамическую коалесценцию, и около 20% необходимо покрыть для статической стабилизации. Эти эффекты могут быть связаны с низким межфазным натяжением этих конкретных систем. Схематическая диаграмма, иллюстрирующая подавление коалесценции для систем с модифицированными межфазными слоями, показана на рис. 16.6, *b*.

Модификация межфазных слоев, по-видимому, является доминирующим фактором в регулировании размера дисперсной фазы. Даже зависимость «размер фазы–отношение вязкостей» менее выражена для компатибилизированных систем [42]. Этот фактор можно объяснить с помощью теории Тэйлора, которая утверждает, что гораздо труднее деформировать и разрушить небольшую каплю, чем крупную.

Способ добавления межфазного модификатора может также влиять на его способность мигрировать к границе раздела. Чиммино с сотр. [61] изучали влияние способа смешения на смеси ПА-6–ЭПМ (этиленпропиленовый статистический сополимер), стабилизированные сополимером ЭПМ, функционализированным ангидридом малеиновой кислоты (ЭПМ-*g-SA*). Они рассмотрели: *a*) одноступенчатое смешение, при котором все компоненты вводились в смеситель одновременно; *b*) двухступенчатое смешение, при котором ЭПМ и ЭПМ-*g-SA* перемешивались до смешения с ПА-6. Смеси, подвергавшиеся одноступенчатому смешению, показывали очень грубую морфологию и низкую стойкость к удару, тогда как смеси, приготовленные по двухступенчатой схеме, демонстрировали очень тонкую морфологию и отличную стойкость к удару.

В тех системах, когда межфазный модификатор имеет высокое сродство к одному из компонентов, эти моменты становятся существенными. Для смесей ПА-полиолефин было показано, что межфазный модификатор полиэтилен–со-метакриловая кислота–соизобутилакрилат имел большее сродство к полиамидной фазе [62]. В этих системах самые мелкие дисперсии были получены, когда модификатор сначала смешивался с полиолефином, а затем полученная смесь смешивалась



с полиамидом. По-видимому, миграция модификатора к межфазной границе облегчается, когда модификатор первоначально смешивается с компонентом, к которому он имеет меньшее сродство [57]. В этом смысле местонахождение модификатора в смесевой системе также очень важно. Каковы потери модификатора в дисперсной фазе и/или матрице? Такие экспериментальные методы, как энергодисперсионный анализ рентгеновских лучей [63] и спектроскопия электронных потерь [64] показали свою полезность в решении этих вопросов.

Фэйт, Джером и Тейси [65–69] провели обширное исследование блок-сополимеров в роли межфазных модификаторов при смешении в расплаве. Они показали, что механические свойства ПЭ–ПС сильно зависят от молекулярных характеристик сополимеров. В широком диапазоне молярных масс (60 000–270 000 г/моль) двублочные, по данным авторов, более эффективны, чем привитые, триблочные или звездообразные сополимеры [68]. Двублочные сополимеры со сбалансированным составом, по-видимому, являются наиболее эффективными межфазными агентами [65]. Для смесей ПЭ–ПС была убедительно продемонстрирована межфазная активность гидрогенизованных бутadiен-*b*-стирольных (Н-ПБ-*b*-ПС) сополимеров. Сополимер был, по крайней мере, частично локализован на межфазной границе, размер фазы уменьшался, межфазная адгезия возрастала, а дисперсия стабилизировалась относительно коалесценции при последующей переработке [66]. При этом требовалось 1–2 %вес. сополимера (от общего веса смеси), чтобы создать стабильные дисперсии. Особый интерес представляет то, что сополимер Н-ПБ-*b*-ПС является эффективным эмульгатором для смесей ПЭ–ПС в широкой области молекулярных весов, что явно указывает на то, что длина блока менее важна при переработке в расплаве [68], чем при осаждении из раствора. Недавно Фэйт с сотр. [69] сообщили, что градиентный блок-сополимер Н-ПБ-*b*-ПС более эффективен, чем соответствующий чистый двублочный сополимер, для стабилизации структуры обеих непрерывных фаз смесей ПЭНП–ПС, обогащенных ПС (80%) при высоких температурах (180 °С). Непрерывность обеих фаз не разрушалась после нахождения при этой температуре в течение 90 мин, тогда как распад сонепрерывности и коалесценция фаз быстро (через 5 мин) проявлялись в смесях, эмульгированных чистым блок-сополимером.

В упомянутой выше работе влияние структуры модификатора изучалось косвенно, через механические свойства или качественное изучение морфологии. В недавней работе была сделана попытка разделить количественно явления эмульгирования и адгезии. Жесткое количественное описание морфологии само по себе может быть полезным инструментом для изучения многих фундаментальных деталей, касающихся состояния межфазной границы. В классических масляно-водных эмульсиях, стабилизированных поверхностно-активными веществами, эффективность модификатора на границе часто описывается с помощью кривых эмульгирования, которые, фактически, следуют за эволюцией размера дисперсной фазы при изменении концентрации модификатора [70]. Форма кривой эмульгирования сильно зависит от типа примененного поверхностно-активного вещества и метода переработки [71]. Кривые эмульгирования, полученные с помощью анализа изображений, подробно изучались для нескольких полимерных смесей [57, 59, 72]. Результаты по-

казывают значительное падение размера частиц дисперсной фазы при добавлении сополимера вплоть до достижения постоянного значения при концентрации  $C_{crit}$  модификатора (рис. 16.7, *a*).  $C_{crit}$  отвечает насыщению межфазной границы модификатором. Недавние исследования [50, 73, 74] с использованием модификаторов типа стирол-этилен-бутилен в смесях полистирол ПС–этиленпропиленовый каучук (ЭПК) позволили на основании этого подхода проиллюстрировать влияние молекулярного веса модификатора на его способность эмульгировать межфазную границу, используя дву- и триблочные сополимеры (рис. 16.7, *b*). Действие двублочных, в отличие от триблочных сополимеров, основано на присутствии двойных связей; также в этих работах изучалось значение сбалансированности состава и архитектуры градиентных сополимеров. Кроме того, в рамках этого подхода можно сделать оценку площади в расчете на молекулу на межфазной границе. Измеренные величины  $C_{crit}$  связывались с влиянием хрупко-пластичных переходов на ударопрочность [59, 75].

В некоторых недавних работах [76, 77] рассматривалось формирование мицелл в системах с модифицированными межфазными границами, полученными в расплаве. Под воздействием движущегося расплава мицеллы проявляют тенденцию к уменьшению размера по сравнению с тем, который образуется в растворе [76]. Просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ) показывает, что появление мицелл происходит при концентрации, превышающей  $C_{crit}$  на кривой эмульгирования [77]. В другой работе [78] было предположено, что анализ кривых эмульгирования для различных концентраций дисперсной фазы может быть более продуктивным способом выявления возникновения мицелл, чем метод ПЭМ.

Как отмечалось выше, падение размера частиц при добавлении межфазного модификатора происходит из-за снижения межфазного натяжения (см. уравнение (16.1)), а также уменьшения коалесценции. При этом сопоставление кривой эмульгирования с результатами исследования снижения межфазного натяжения позволяет прекрасно увидеть способность данного компатибилизатора действовать в качестве эмульгатора, и позволяет оценить относительные роли коалесценции и межфазного натяжения в снижении размера частиц.

В некоторых работах [28, 41, 79–83] сообщалось о падении межфазного натяжения после добавления межфазного модификатора. Уоткинс с сотр. [79] демонстрировали уменьшение межфазного натяжения в системе ПК–САН при увеличении процентного содержания АН в фазе САН. Они измеряли межфазное натяжение методом разрыва нити. Элеманс с сотр. [28] показали уменьшение межфазного натяжения в системе ПЭВД–ПС при добавлении сополимера ПС $g$ ПЭ. Ву с сотр. [80] изучали уменьшение межфазного натяжения в смеси полистирол ПС–полидиметилсилоксан (ПДМС) с компатибилизатором, сополимером (ПС-*b*-ПДМС) методом вискозиметрии (рис. 16.8). Чтобы определить относительные роли коалесценции и межфазного натяжения в уменьшении размера частиц дисперсной фазы при компатибилизации, Леперс с сотр. [83] построили кривые эмульгирования для высокой концентрации дисперсной фазы, а также для 1% дисперсной фазы, чтобы исключить коалесценцию. Это исследование было выполнено с помощью смесителя Брабендера. Параллельно определялось межфазное натяжение в присут-

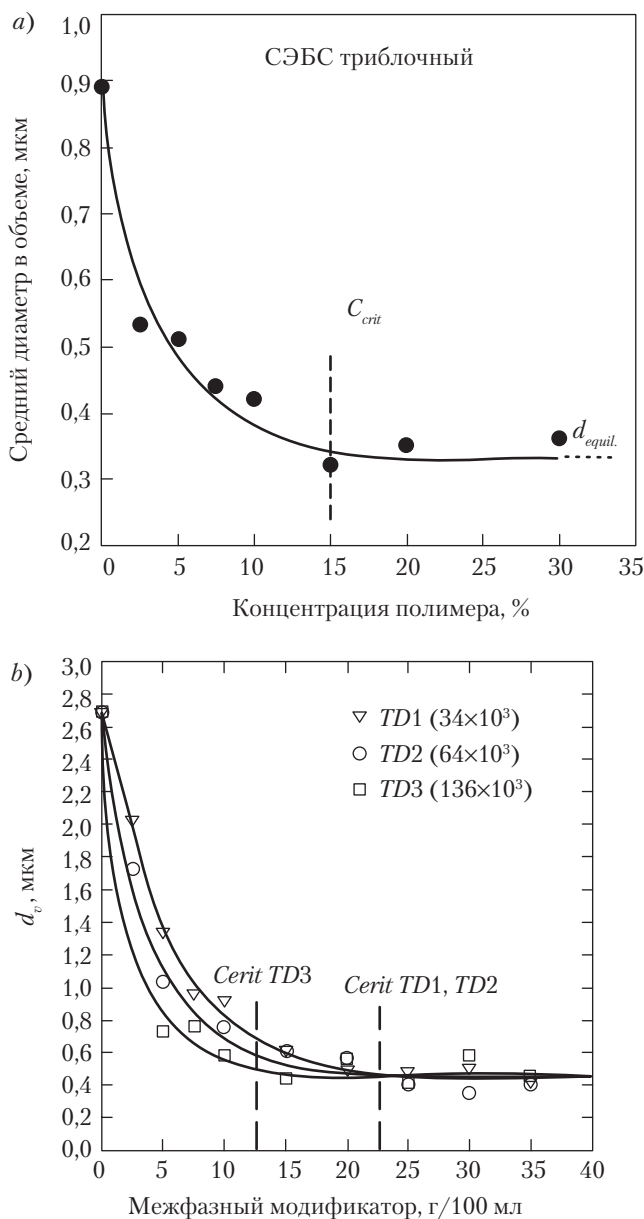


Рис. 16.7. a) Кривая эмульгирования для смеси 10/90 ЭБК–ПС; совместимость стимулирована триблочным модификатором стирол-бутилен-стирол с молекулярным весом 70 000 [73]. b) Влияние молекулярного веса градиентных двублочных сополимеров стирол-этиленбутилен на их способность к эмульгированию смесей 20/80 ЭБК–ПС [50]. Количество модификатора рассчитано на количество дисперсной фазы

ствии модификатора. Сравнение характеристик стабильной морфологии и межфазного натяжения с величинами для систем, не подвергавшихся компатибилизации, показали прямую связь между межфазным натяжением и размером частиц. Это соотношение подтверждает теорию Тэйлора в отношении зависимости размера частиц от межфазного натяжения при использовании смесителей с преимущественно сдвиговым течением. В том же самом исследовании было показано, что как коалесценция, так и межфазное натяжение дают примерно одинаковый вклад в уменьшение частиц в смеси 10/90 ПП–ПЭТ. Прямая связь между размером частиц и межфазным натяжением в отсутствие коалесценции в закрытом смесителе была недавно подтверждена для других систем [40].

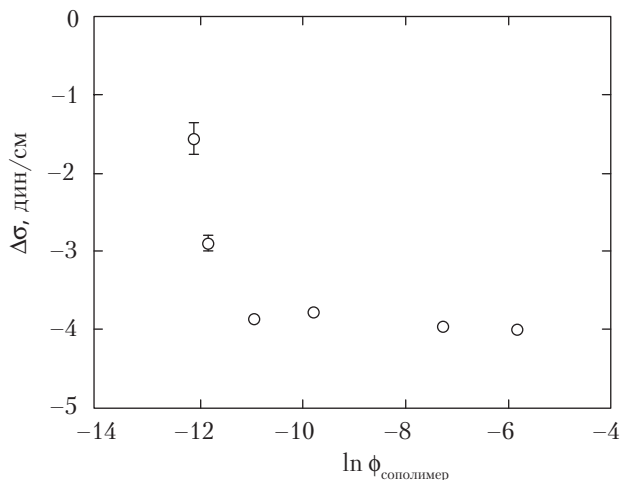


Рис. 16.8. Уменьшение межфазного натяжения ПС4К–ПДМС 4,5К + ПС-*b*-ПДМС в зависимости от объемной доли добавленного сополимера. Из работы Ву с сотр. [80]

#### IV. Переходы капля–волокно

Для возникновения волокноподобной морфологии частицы должны деформироваться, а их форма должна поддерживаться. Деформация, капиллярная неустойчивость, коалесценция и состояние межфазной границы являются важными параметрами при создании желаемой морфологии.

Как говорилось в разделе II, тип потока значительно влияет на механизм деформации меньшей фазы. Доказано, что поле растягивающего напряжения более эффективно деформирует частицы по сравнению с полем сдвигового потока, хотя сильное растяжение в цилиндрические тела можно также получить при быстро изменяющейся скорости сдвига. Фибриллярная морфология, которая часто наблюдается во взаимонерастворимых смесях вблизи стенки в головке экструдера, представ-

ляет пример такого случая (рис. 16.9). Эффективность растягивающего потока для стимулирования переходов капля–волокно была подтверждена многочисленными исследованиями. Древаль с сотр. [55] сообщали, что образование волокна на входе в капилляр усиливается там, где сжатие вызывает растягивающее течение. Они обнаружили, что волокно формируется при определенных величинах отношения вязкостей и напряжения сдвига [54, 55]. Растягивающее течение, возникающее при одноосной вытяжке расплава, также очень эффективно для формирования диспергированных волокон [56, 85]. Делаби с сотр. [86] изучали деформацию диспергированных капель во взаимонерастворимых смесях при растягивающем течении. Они разработали оригинальный метод для закалки образца после заданного течения в расплаве и исследовали влияние отношения вязкостей на интервал чисел капиллярности. Их результаты показывают, что при удлинении образца порядка 5 капля деформируется меньше, чем образец, если ее вязкость выше, чем матрицы, и больше, чем образец, если вязкость дисперсной фазы меньше вязкости матрицы.

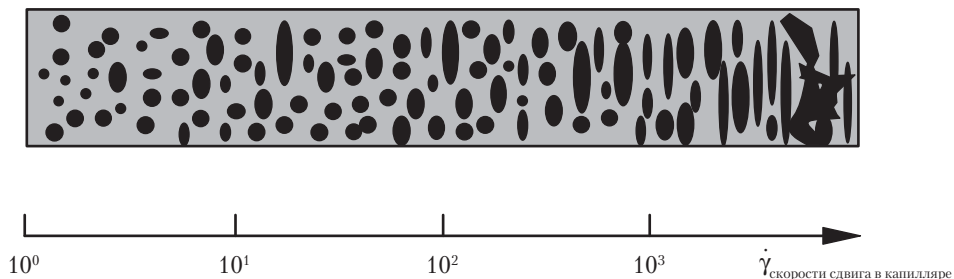


Рис. 16.9. Наблюдаемые морфологии в зависимости от скорости сдвига в капилляре. При высоких скоростях наблюдаются фибриллы, ламели и даже сонепрерывные морфологии [84]

В некоторых работах авторы приходили к заключению [54, 55], что роль упругости компонентов в стимулировании переходов капля–волокно незначительна. Однако другие авторы, например, Цебрэнко с сотр. [87], обнаружили, что вязкоупругие капли деформировать труднее. Элмендорп и Маалке [45] также наблюдали сильное воздействие нормальных сил, генерируемых вязкоупругой каплей, на деформацию и распад меньшей фазы.

Капиллярная нестабильность также имеет важное значение. Распад волокна должен быть замедлен, если необходимо получить фибриллярную морфологию. Теория Томотики для времени распада при капиллярной нестабильности (уравнение (16.6)) показывает, что образование волокна стабилизируется, если межфазное натяжение низкое, а вязкость матрицы и радиус нити — высокие. Янсен и Майер [12] показали, что наличие течения подавляет капиллярную нестабильность до тех пор, пока нить не станет очень тонкой, и не будут возникать очень мелкие капли. Элмендорп [88] предложил критерий, основанный на поведении нитей, проявляющих определенный предел текучести. Он полагал, что если предел текучести

превышает разность давлений вследствие межфазного натяжения, то искажение не может увеличиваться, и нить будет стабильной.

При течении в капилляре длина капилляров играет важную роль для сохранения растянутой морфологии. ЛаМантия с сотр. [89] показали, что волокна ЖКП, первоначально образовавшиеся в области сужения капилляра, сохраняют свою форму при экструдировании в капилляр с  $L/D = 0$ . Однако при использовании капилляра с  $L/D = 40$  удлинения частиц ЖКП не наблюдалось. Потеря фибриллярной формы при течении по длинному капилляру была отнесена к сильному сдвигу, который вызывает распад фибрилл, и тому факту, что время ориентационной релаксации ЖКП меньше среднего времени течения полимера по капилляру. Шапле с сотр. [90] сообщали о таком же поведении смесей 5% ПК в ПП. Они нашли, что экструзия через головку с высоким  $L/D$  дает диспергированные капли ПК, тогда как при использовании капилляра с  $L/D = 0,73$  она ведет к образованию дисперсной фибриллярной фазы. Морфология, возникающая в последнем случае, ясно указывает на наличие капиллярной нестабильности. Большие деформации имеют место при течении через входную зону капилляра, и описанные выше результаты демонстрируют очень короткие временные интервалы, необходимые для распада. Капиллярные нестабильности не наблюдались для 5% ПП, диспергированного в ПК, и это рассматривалось как указание на то, что высокоупругая матрица ПК благоприятствует распаду растянутых структур. Хотя, как говорилось выше, упругие капли проявляют большую стабильность по отношению к действию деформации; сообщалось [91], что матрица, генерирующая большие нормальные напряжения, способна дестабилизировать капли или волокна.

Другим важным фактором, влияющим на образование волокон, является коалесценция. При интенсивном взаимодействии частица–частица, имеющем место благодаря высокой концентрации или геометрическим ограничениям, происходят многочисленные столкновения и последующая коалесценция (см. раздел III.В). Эта коалесценция частиц может сама по себе приводить к модификации формы изначально сферических капель. Цебренько [87, 92] показала с помощью фотографирования, что во входную зону капиллярного реометра капли поступают вместе, сталкиваясь и коалесцируя, и формируют волокноподобную морфологию. Гонсалес с сотр. [56] провели серию экспериментов по вытяжке из расплава, в которой взаимонерастворимая смесь 20% ПА-6 и 80% ПЭВД сравнивалась с компатибилизированной смесью того же состава, а также со смесью, содержащей 1% ПА-6 и 99% ПЭВД. Изменение форм-фактора в зависимости от степени вытяжки показало, что вклад коалесценции в формирование волокон был полностью подавлен в компатибилизированной смеси (см. также раздел III.Д). Фактически, эта кривая и кривая форм-фактора для 1% смеси могут накладываться. Исследование также ясно продемонстрировало степень вклада деформации одиночных частиц и коалесценции в формирование волокон во взаимонерастворимой смеси 20/80 ПА-6–ПЭВД.

Форма доменов меньшей фазы также зависит от состояния межфазной границы. Модификатор: а) улучшает адгезию на границе (и, следовательно, пере-

дачу напряжений от матрицы к дисперсной фазе); *b*) уменьшает размер частиц; *c*) снижает коалесценцию. Как указывалось в разделе III.Д, уменьшенный размер частиц является следствием сочетания пониженного межфазного натяжения и сниженной коалесценции [83]. Поэтому, хотя капиллярная нестабильность подавляется присутствием межфазного модификатора, устойчивый механизм распада приводит, по теории Тэйлора, к значительно уменьшенным каплям благодаря снижению межфазному натяжению. Несмотря на то что деформация частиц не очень зависит от их размера в растягивающем потоке, в сдвиговом потоке мелкие частицы деформировать труднее. В недавних публикациях было показано, что добавление межфазного модификатора уменьшает предельную деформацию меньшей фазы по сравнению с таковой в случае его отсутствия в условиях смешения в расплаве с последующей вытяжкой из расплава [56] или при капиллярном течении [90].

## V. Сложные морфологии

### A. Сонеprерывные фазы

При концентрациях вблизи области обращенных фаз (см. рис. 16.5) могут образовываться смеси из двух полностью непрерывных фаз (то есть, бесконечных кластеров). Такая структура описывается как сонеprерывная или морфология двух непрерывных фаз (см. рис. 16.1, *c*). Фактически, при различных составах выше уровня перколяции существуют различные уровни непрерывности. «Процент непрерывности» можно определить как вес меньшей фазы, вовлеченной в непрерывную структуру, деленный на суммарный вес меньшей фазы.

Для предсказания точки сонеprерывности было предложено несколько моделей; все они рассматривали в качестве основного параметра только отношение вязкостей. Первая модель, предложенная Полом и Барлоу [93] была основана на данных Авгеропулоса [23] и представляла уравнение

$$\phi_1/\phi_2 = \eta_1/\eta_2, \quad (16.12)$$

где  $\phi_x$  — объемная доля *x* при фазовой инверсии;  $\eta_x$  — вязкость фазы *x*.

Эта модель была подтверждена [1], но также были сообщения об исключениях [32, 94, 95, 96]. Де Ровер с сотр. [97], изучая смеси поли(м-ксилол адипамида) с полипропиленом функционизированным ангидридом малеиновой кислоты, нашли, что область обращенных фаз контролировалась отношением вязкостей компонентов только на раннем этапе процесса смешения. Недавняя работа, проведенная на смесях ПЭ–ПС [81], показала, что при статических условиях коалесценции только смесь 50/50 поддерживала стабильную сонеprерывную структуру.

Вторая модель, предложенная Метелкиным и Блехтом [98], основывалась на теории капиллярной нестабильности и представляла уравнение

$$\phi_1 = \left[ 1 + \frac{\eta_1}{\eta_2} F \left( \frac{\eta_1}{\eta_2} \right) \right]^{-1}, \quad (16.13)$$

где

$$F \left( \frac{\eta_1}{\eta_2} \right) = \left[ 1 + 2,25 \log \left( \frac{\eta_1}{\eta_2} \right) + 1,81 \left( \log \left( \frac{\eta_1}{\eta_2} \right) \right)^2 \right]. \quad (16.14)$$

Наконец, Утрацкий [99] развил модель, основанную на теории эмульгирования:

$$\frac{\eta_1}{\eta_2} = \left[ \frac{\phi_m - \phi_2}{\phi_m - \phi_1} \right]^{\frac{[\eta]\phi_m}{\phi_m - \phi_1}}. \quad (16.15)$$

В этой модели  $\phi_m$  — объемная доля матрицы в точке перколяции, а  $[\eta]$  — собственная вязкость. В эту модель Утрацкий ввел поправку на то, что со-непрерывность не может возникнуть, когда объемная доля любой фазы ниже порога перколяции. Все вышеупомянутые модели предсказывают, что менее вязкая фаза проявляет большую тенденцию к тому, чтобы стать непрерывной фазой.

Перколяционная теория предсказывает, что моодисперсное распределение сфер должно демонстрировать появление перколяции при объемной доле 0,156, и имеется работа, в которой было показано, что полимерные смеси со сферической морфологией отвечают этому предсказанию [99]. Условие моодисперсности, однако, не применимо к полимерным смесям, полученным в расплаве, поскольку они могут иметь не только значительное распределение частиц по размерам, но также иметь частицы вытянутой формы. Воспользовавшись методом Монте Карло, Арендс [100] предсказал, что увеличение длины включения снижает критическую концентрацию перколяции. Отсюда очевидно, что форма домена будет оказывать значительное влияние на явление непрерывности, и Линга-Йоргенсен и Утрацкий [35] разработали модель непрерывности, в которой рассматриваются как цилиндрические, так и сферические домены. В недавнем исследовании по двухфазной непрерывности в смесях ПС–ПЭВД Бурри [94] продемонстрировал, что добавление межфазного модификатора влияет на возникновение перколяции в дисперсном ПС. Перколяция была смещена в сторону более высоких концентраций на приблизительно 10% единиц объемной доли. Было показано, что это смещение является результатом уменьшения вытянутости частиц в модифицированной системе по сравнению с немодифицированной системой. Исследование Бурри демонстрирует, что межфазный модификатор оказывает значительное влияние на явления перколяции, не смещая область двухфазной непрерывности. Модели, основанные на отношении вязкостей, не смогли предсказать область обращенных фаз в этом эксперименте, который показал, что упругость каждой фазы и ее влияние на динамическое межфазное натяжение также должны быть приняты во внимание. Из другой работы [42] следовало, что добавление межфазного модификатора значительно сужает область непрерывности обеих фаз.



## Б. Морфология композитных капель

Термины «композитная капля», «субвключение» и «салямиобразный» были введены для описания морфологий смесей типа «капля-внутри-капли» (рис. 16.10). Этот структурный тип хорошо известен для ударопрочного полистирола, который состоит из полистирольной матрицы и меньшей каучуковой фазы, содержащей значительную долю полистирольных субвключений. В этом случае полибутадиен растворяется при концентрации 5–10% в стирольном мономере до образования однородного раствора, который затем полимеризуется [101]. После полимеризации некоторое количество полистирола остается внутри диспергированного полибутадиена. Однако до настоящего времени было выполнено очень немного работ по получению и управлению такими структурами во взаимонерастворимых, только что полимеризованных системах при использовании оборудования для переработки в расплаве. Этот тип морфологии при эффективном контроле может предоставить путь для получения более сложных смесей следующего поколения, в которых меньшая фаза сама по себе будет являться дискретной смесевой системой с заданной морфологией. Кемпбелл с сотр. [102] показали, что полимер со средней ударной вязкостью (ПА-6) может быть упрочнен путем добавления композитной дисперсной фазы, состоящей из взаимонерастворимых каучука (блок-сополимер стирол-этилен-бутилен-стирол (СЭБС)) и термопласта (ПФО).

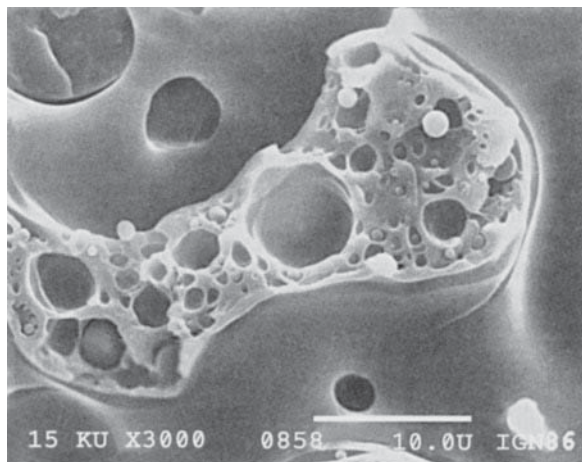


Рис. 16.10. Морфология композитных капель

В первых исследованиях влияния состава на морфологию смеси при переработке в расплаве, композитно-капельная структура *A-B-A* наблюдалась вблизи области фазовой инверсии во взаимонерастворимой смеси ПП–ПК [32, 27]. В более позднем исследовании [103] было показано, что такую композитную капельную морфологию *A-B-A* можно готовить и воспроизводить при различных концентрациях в смеси поликарбонат–полиолефин, а также в смеси сополимера полиамид–полиолефин

с иономером. В этом исследовании морфология композитной дисперсной фазы формировалась путем селективного наложения обращенных фаз и регулирования времени смешения. Для системы ПП–ПК увеличение вязкости дисперсной фазы улучшало сохранение субвключений на более длительное время смешения. В случае сополимера полиамид–полиолефин межфазная реакция между субвключениями и дисперсной фазой приводила к полной стабилизации и сильному удержанию субвключений даже при относительно низкой вязкости дисперсной фазы и длительном времени смешения.

В другом исследовании Хоббс с сотр. [104] сообщали о спонтанном развитии композитной капельной морфологии для серии тройных систем. В их исследовании изученные системы сами по себе обладали значительно различающимися уровнями межфазного взаимодействия. Эффект капсулирования был объяснен с помощью сравнения соответствующих межфазных натяжений, составляющих пару полимеров, и было найдено, что образование субвключений можно предсказать, воспользовавшись уравнением Харкина:

$$\lambda_{31} = \sigma_{12} - \sigma_{32} - \sigma_{13}, \quad (16.16)$$

где  $\lambda_{31}$  — коэффициент растяжения для компонента 3 для капсулирования компонента 1;  $\sigma_{12}$ ,  $\sigma_{32}$  и  $\sigma_{13}$  — межфазные натяжения между соответствующими полимерными парами в смеси.

Когда  $\lambda_{31}$  положителен, имеет место капсулирование компонента 3 вокруг компонента 1. Недавно Гуо с сотр. [105] развили этот подход, включив в рассмотрение полную поверхностную свободную энергию и получив выражение, включающее площадь межфазной границы  $A_i$  компонента  $i$  ( $\sum A_i \sigma_{ij}$ ). Их работа продемонстрировала, что межфазное натяжение играет главную роль в создании фазовой структуры, но при этом, хотя и менее значительную, но все же важную роль играет площадь поверхности дисперсной фазы. Легро с сотр. [63] и Гуо с сотр. [105] показали, что селективная компатибилизация одной из пар, скажем  $AB$ , в тройной системе может спонтанно привести к образованию морфологии композитно-капельного типа, при которой третий полимер  $C$  образует субвключения в дисперсной фазе. Это явление также предсказывается уравнением (16.16), и оно возникает из-за того, что межфазное натяжение пары полимеров  $AB$  в системе становится значительно более низким, чем в двух других парах. Последний подход особенно плодотворен, поскольку он дает возможность создавать композитно-капельные системы путем добавления специальных компатибилизаторов.

## VI. Влияние методов переработки на морфологию

### А. Закрытый смеситель

Закрытый смеситель применяется главным образом для приготовления смесей на основе каучуков [106], но это также полезный лабораторный метод для смешения широкого набора термопластов, поскольку он позволяет смешивать небольшие ко-

личества и отслеживать крутящий момент, зависящий от вязкости. Это смеситель одной загрузки, состоящий из роторов, вращающихся навстречу друг другу с различными скоростями. Степень смешения связана со скоростью вращения ротора и временем смешения. Смеситель создает зоны высокого сдвигового напряжения, где имеют место дисперсное смешение или гомогенизация. Для закрытого смесителя наблюдалась линейная зависимость дисперсионности от подводимой удельной энергии [107]. Фаби [47] исследовал влияние времени смешения в смесителе Брабендера на размер дисперсной фазы. Для сильно несовместимых смесей ПП–ПК он обнаружил, что наиболее интенсивные процессы деформации и распада частиц происходят в первые две минуты смешения. Между 2 и 20 минутами времени смешения наблюдалось очень незначительное уменьшение размера дисперсной фазы (рис. 16.11). Увеличение скорости вращения ротора оказывало лишь незначительное воздействие на размеры меньшей фазы. Эти наблюдения были сделаны при трех различных отношениях вязкостей при использовании ПК либо ПП в качестве матрицы. На основании этих результатов было предположено, что процесс плавления может быть существенным для формирования конечной морфологии взаимонерастворимой смеси.

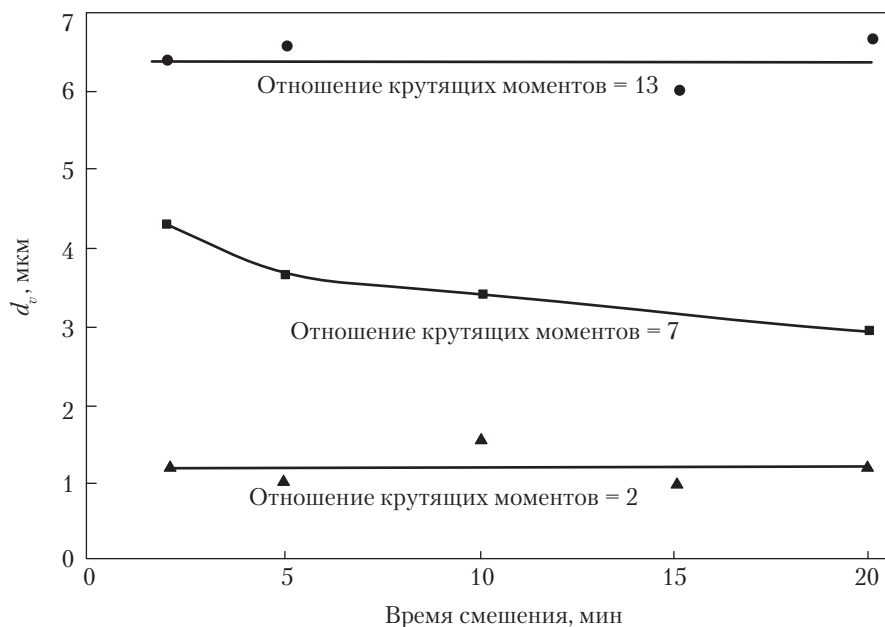


Рис. 16.11. Влияние времени смешения на размер частиц меньшей фазы при трех отношениях крутящих моментов (вязкости) для 7 %-ной объемной доли ПК в ПП [47]

Шрайбер и Олгуйн [108], изучавшие некоторые полиолефин-эластомерные смеси, также обнаружили, что основное снижение размера частиц имеет место на очень

ранних стадиях процесса смешения. Зависимость размера фазы от подводимой энергии затем очень быстро выравнивается. Средний размер капель дисперсной фазы уменьшался при более точном совпадении межфазных натяжений. Дисперсия была оптимальной, когда вязкости компонентов были близки. Недавно было показано, что в отсутствие эффекта коалесценции имеется прямая связь между размером частиц и межфазным натяжением в смесях, приготовленных в закрытом смесителе — в устройстве с преобладанием сдвигового смешения [40, 83]. Этот результат является прямым подтверждением теории Тэйлора о влиянии межфазного натяжения на размер диспергированных частиц, хотя, как говорилось в разделе III.В, в целом теория дает заниженную оценку размера частиц.

## Б. Одно- и двухшнековая экструзия

**1. Одношнековый экструдер.** Одношнековый экструдер остается широко распространенным агрегатом для смешения полимеров ввиду его большой доступности. Однако это относительно слабое смесительное устройство из-за низких скоростей сдвига и плохих дистрибутивных характеристик при смешении. Одношнековый экструдер также обладает широким распределением времени выдержки из-за неизбежной утечки поверх витков шнека. Улучшенное смешение в одношнековом экструдере может быть достигнуто при использовании барьерных зон на шнеке и смесительных элементов. Барьерные шнеки имеют множество штифтов, расположенных перпендикулярно оси шнека; они служат для разделения потока и эффективного перемешивания. Смесительные элементы можно разделить на две категории, а именно, статические и динамические смесители; их применение описано в обзоре [109]. Без барьерных шнеков или смесительных элементов могут возникать значительные вариации размера фаз по сечению экструдата.

Утрацкий с сотр. [110–112] разработали смеситель с растягивающим потоком, который позволяет смешивать жидкости с сильно различными вязкостями. Поле растягивающего потока генерируется рядом концентрических, щелевых схождений и расхождений. Конструкция имеет полунеподвижные зоны между щелями, где фибриллизированные капли могут разрушаться перед ближайшим схождением, заставляющим их вновь принимать форму волокон. Этот смеситель с растягивающим потоком может быть присоединен к аппарату, обеспечивающему давление, например, к одношнековому экструдеру. Недавно был разработан смеситель с вращающимся винтом (СВВ) [113]; его преимущество заключается в небольшом объеме требуемого материала. Хотя для нереакционных смесей смешение в СВВ не столь эффективно, как в смесителе с ножевыми роторами (внутренними), для реактивных смесей полученные морфологии весьма близки в смесителях обоих типов. Кроме того, диспергирующее смешение, достигаемое в СВВ, весьма близко к смешению, создаваемому в смесителе с ножевыми роторами.

Линдт с сотр. [114] изучали эволюцию морфологии в одношнековом экструдере. В интервале времени нахождения в расплавленном состоянии (при прохождении через зону плавления) смесь испытывает непрерывное, но быстрое изменение морфологии. Длина частиц фазы падает на несколько порядков величины. Твер-

дые полимерные частицы переплавляются в форму тонких ламеллярных структур, что является началом стимулированного межфазным натяжением распада на нити и глобулы, которые обнаруживаются в экструдате.

Стремясь понять механизмы, управляющие деформацией капель в одношнековом экструдере, Канг с сотр. [30] изучали начальное смешение двух взаимонерастворимых жидкостей в двумерной прямоугольной камере. Целью работы было определить механизмы распада, работающие при сдвиговом смешении в поле полностью нестационарного потока, типичного для одношнекового экструдера. Камеру можно разделить на четыре зоны: сильного сдвига, слабого сдвига и витков, направленных вверх и вниз. Результаты показывают, что теория Томотики (см. раздел II) подходит для описания распада капель в потоке камеры, особенно вблизи линии ламинарного движения, которая проходит через линию нулевого сдвига. В наружных линиях тока распад достигается труднее из-за длительной выдержки в зоне направленных вниз витков; вместо этого имеет место концевое стекание.

**2. Двухшнековый экструдер.** Двухшнековые экструдеры с вращением шнеков в одном направлении и со шнеками, вращающимися навстречу друг другу, являются высокоэффективными смесительными устройствами, состоящими из двух шнеков и зоны смешения для интенсивного смешения. Конфигурация шнеков может быть сконструирована для соответствия конкретным требованиям, например, для сильного сдвига путем добавления зон смешения.

Плохоцки с сотр. [115] изучали влияние различных способов переработки на размер частиц. Они обнаружили, что в смесях полиэтилен высокой плотности ПЭВП–ПС размер уменьшается в следующей последовательности методов: статический смеситель → закрытый дистрибутивный смеситель (например, Бэнбери) → промышленный двухшнековый диспергирующий дистрибутивный смеситель. В другом исследовании, в котором сравнивались различные способы переработки взаимонерастворимых смесей ПК–ПП, Фавис и Террьен [27] получили в закрытом смесителе значительно более грубую дисперсную фазу, чем в двухшнековом экструдере, при высоком значении отношений вязкостей. Размер частиц в последнем случае был меньше почти вдвое. При низких отношениях вязкостей размер фазы и распределение по размерам были одинаковыми при обоих условиях переработки. Морфология меньшей фазы в центре жилы, полученной из двухшнекового экструдера, оказалась не особенно высокочувствительной к скорости вращения шнека или скорости объемного потока, что подтверждает слабую зависимость от сдвигового напряжения, наблюдавшуюся ранее [47]. Влияние экструзионной головки и увеличенных составов вело к заметному образованию волокон вблизи стенки головки. Зависимость размера фаз от отношений вязкостей для смесей, приготовленных в двухшнековом экструдере, очень близка к таковой для ньютоновской жидкости в поле растягивающего потока.

В последнее время формирование морфологии при переработке привлекает значительное внимание. Ши и Утрацкий [116] разработали пробную модель для описания изменения морфологии в двухшнековом экструдере. Она основана на эффектах сдвигового течения после плавления, но до головки, и не учитывает эффект коалесценции. Модель, по существу, рассматривает фибрилизацию капель после распада.

В более поздней работе Юно с сотр. [29] представили более детальную модель, которая учитывала, кроме фибрилизации, также расщепление капель. Фибрилизация и распад капель на более мелкие капли рассматривались в качестве главных механизмов на начальной стадии смешения, когда число капиллярности превышало  $4Ca_{crit}$ . Считалось, что ниже этого предела вступает в действие механизм расщепления капель, и дисперсия прекращается, когда число капиллярности становится ниже  $Ca_{crit}$ . Авторы приняли в расчет коалесценцию с помощью эмпирического уравнения для скорости коалесценции; формирование морфологии, как было найдено, происходит, главным образом, в заполненных областях шнеков. Последнее наблюдение было подтверждено в более позднем исследовании [117]. Эволюция морфологии в изученных смесях ПЭ–ПС была не очень чувствительна к производительности и скорости вращения шнеков, что наблюдалось и в других работах [27]. Исследование [117] показало, что большой ряд различных конфигураций смесительной зоны дает одинаковые диаметры капель. Некоторые экспериментальные результаты, полученные в этой работе, и их соответствие разработанной модели показаны на рис. 16.12. Деламар и Вернье [118] развили похожую теоретическую модель, но основанную на других допущениях; модель способна описывать эволюцию морфологии в расплаве полимерной смеси в двухшнековом экструдере.

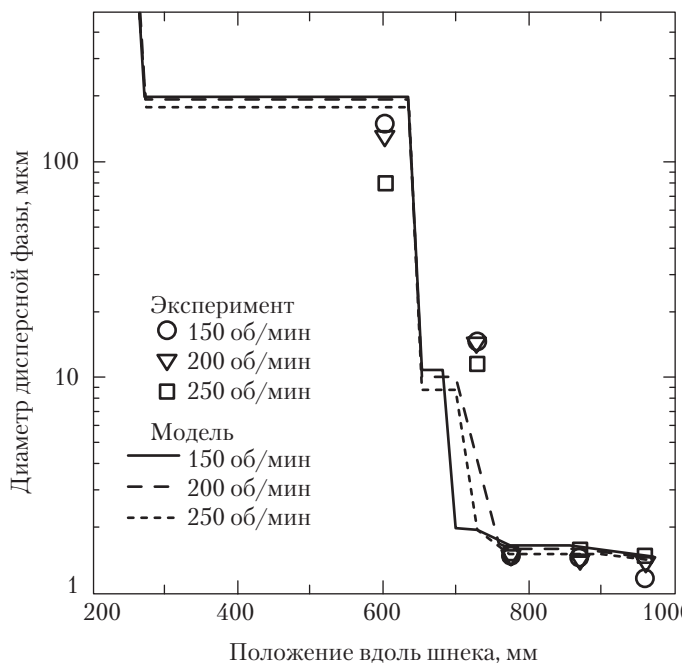


Рис. 16.12. Профиль диаметров частиц в смеси 5 %об. ПЭ–ПС, экструдированной со скоростью объемного течения 10 кг/ч. Точки — экспериментальные значения; линии — расчет по разработанной модели для указанных скоростей вращения шнеков [29]

Вышеупомянутое исследование фактически моделировало условия в расплаве. Другая серия работ была направлена на изучение влияния на морфологию собственного плавления. В исследовании по переработке смеси ПС–ЛПЭВП в нескольких промышленных смесителях Плохоцки с сотр. [119] предположили, что механизмом начального диспергирования может быть трение твердых или размягченных гранул о стенки промышленного оборудования. Скотт и Макоско [120] изучали эволюцию морфологии от гранул до субмикронных частиц в закрытом смесителе. Сундарарай с сотр. [121] провели подобное исследование на двухшнековом экструдере для смесевых систем полиамид–полистирол и полипропилен–полистирол. Оба исследования показали, что сильное падение размеров частиц в фазе происходит во время размягчения при плавлении. Первичный механизм включает образование листов или лент из размягченной диспергированной фазы. Благодаря действию межфазного натяжения и свойствам потока эти листы становятся нестабильными, образуются отверстия, и происходит слияние отверстий. Отверстия быстро растут в числе и концентрации, так что лист принимает вид кружевной структуры. Это кружевное образование затем рассыпается на частицы с размером конечной дисперсной фазы. Продолжение смешения существенно уменьшает размер самых крупных частиц и делает их округлыми.

В другом недавнем исследовании, связанном с проблемой плавления [122], три состава ПС–ПЭНП (10, 30 и 70% ПС) перерабатывались в двухшнековом экструдере с применением трех различных процедур. В первом случае гранулы ПЭНП и ПС закладывались в воронку двухшнекового экструдера и смешивались в нем с помощью двух шнеков обычным образом. Во втором случае таблетки ПЭВД загружались в бункер двухшнекового экструдера, а ПС добавлялся в виде расплава через одношнековый экструдер, подсоединенный к двухшнековой машине в середине расстояния между воронкой и головкой, полностью обходя, таким образом, этап плавления смеси. В третьем случае, расплав ПС равномерно добавлялся вдоль потока; время выдержки в двухшнековом экструдере составляло примерно 25 с. Результаты показывают, что во всех трех случаях диаметр дисперсной фазы и распределение по размерам не зависят от процедур смешения. Это ясно показывает, что в данной системе конечная морфология смеси не зависит от этапа плавления и размягчения; она формируется преимущественно в расплавленном состоянии даже при высоких концентрациях второй фазы. Морфология дисперсной фазы при попадании расплава в область интенсивного перемешивания меняется столь быстро, что предыстория смешения полностью стирается. Для системы ПС–ПЭ было показано, что значительная часть двухшнекового экструзионного устройства не является необходимой при осуществлении смешения в расплаве.

## **В. Литье под давлением**

Литье под давлением характеризуется сложным и неизотермическим течением в закрытую и охлаждаемую форму. Этот процесс, как правило, приводит к анизотропной структуре типа оболочка-сердцевина. Заполнение полости формы происходит струей из литника [123]. Во время литья полимер, находящийся в контакте



с холодными стенками формы, немедленно образует корку, на которой сдвиг будет максимальным. Диспергированные деформируемые частицы вытягиваются вдоль направления потока. Горячая сердцевина меньше деформируется и она имеет больше времени для релаксации. Конечный результат этого сложного процесса — так называемая структура оболочка-сердцевина. Другая значительная сложность связана с многовпусковым литьем полимерных смесей, в которых впоследствии разрушение происходит, как правило, по линиям спая.

Хан с сотр. [124] изучали влияние условий смешения и литья на морфологию и механические свойства смесей ПС–ПП и ПС–ПЭ. Авторы сравнивали изделия из различных смесительных устройств (плунжерная машина для литья под давлением; плунжерная машина для литья под давлением со статическим смесителем между рабочим цилиндром и литниковой системой; одношнековый экструдер в сочетании с плунжерной машиной для литья под давлением; двухшнековый экструдер в сочетании с плунжерной машиной для литья под давлением) и нашли лишь небольшие различия в механических свойствах. Отношение вязкостей имело гораздо большее значение, чем выбор смесительного устройства для контроля характера и степени дисперсии.

Морфологии типа оболочка-сердцевина были обнаружены в смесях ПП с ЭПДМ [125]. Эти смеси обладали вытянутыми дисперсными фазами в области корки, и сферической морфологией сердцевины. Каргер-Кочиш и Шикаи [126] исследовали взаимосвязь структуры и свойств, а также явления, вызывающие разрыв смесей ЭПДМ–ПП, полученных литьем под давлением через два впускных литника. Была получена структура оболочка-сердцевина, причем сердцевина была обогащена частицами каучука, а оболочка имела две зоны: тонкий слой ПП на поверхности и подкорковый слой со слегка вытянутыми частицами ЭПДМ. Кристаллизация фронта, вступающего в контакт с поверхностью формы, создавала градиент концентрации. Как следствие, частицы каучука выталкивались при кристаллизации из ПП вместо того чтобы капсулироваться в нем. Уоллинг и Камал [127] изучали фазовую морфологию и барьерные характеристики полученных литьем под давлением смесей полипропилен–сополимер этилен-виниловый спирт. Они сообщали о наличии корки, сдвиговой зоны и сердцевины, и нашли, что ламинарная морфология наиболее охотно развивается в зоне сдвига. Ламинарная структура была более выражена при высоких концентрациях меньшей фазы ЭВС и при низких концентрациях полимера-матрицы, а также при малой толщине отливки. Измерения проницаемости по толуолу показали, что наличие ламинарной фазовой морфологии дает значительное улучшение барьерных характеристик.

Механическая слабость линий спая образцов, полученных литьем через два или несколько литников, вызвана тремя основными причинами [128]: 1) медленная межмолекулярная диффузия полимера после встречи (двух) потоков; 2) замороженная молекулярная ориентация, параллельная границе раздела, которая вызывается струей на фронте расплава; 3) наличие V-образного надреза в образце из-за присутствия захваченного воздуха или посторонних включений. Хотя имеется большое количество публикаций, посвященных линиям спая в гомополимерах [129], проблема линий спая в изделиях, полученных литьем под давлением, понята намного



хуже [130]. Ноллей с сотр. [131] показали для смесей 50/50 ПП–ПЭВП, что разрушение при литье через два впускных литника происходит по линиям спая. Почти аддитивное поведение прочности на разрыв и состава было найдено для образцов, отлитых через один литник, тогда как двухлитниковые оказались намного более слабыми. Брайми с сотр. [132] сообщали, что смеси 20/80 ПЭНП–ПС проявляли худшие механические свойства при наличии линии спая. Добавление небольшого количества промышленного сополимера стирол-бутадиен значительно повышало прочность и удлинение на разрыв. Тамм [133] исследовал систему ЭПДМ–ПП с линией спая, полученную при литье через два литника. Он сообщал об отсутствии меньшей фазы ЭПДМ в области линии спая. Когда вязкость ЭПДМ была ниже, чем вязкость ПП, каучук мигрировал к поверхности. О подобном результате сообщали Малгуарнера и Риггс [134], которые объяснили отсутствие ЭПДМ в области линии спая дефицитом каучука во фронте потока, хотя это утверждение не было поддержано экспериментально.

Феллаи с сотр. [135] недавно опубликовали результаты подробного исследования по наблюдению морфологий системы оболочка-сердцевина и линий спая, а также по выяснению роли межфазного модификатора в смесях ПЭНП–ПА-6, полученных литьем под давлением. В смесях без межфазного модификатора дисперсная фаза была высокоориентированной в подкорковой области, и сферической в сердцевине. Модификация межфазных слоев ведет к более стабильной морфологии с уменьшенным размером частиц дисперсной фазы, а также к утончению корки и линии спая (рис. 16.13). Эта картина возникает главным образом из-за пониженной коалесценции в присутствии межфазного модификатора. Явное отсутствие меньшей фазы в указанных областях как при компатибилизации, так и без нее, следовало из анализа СЭМ. Дополнительный анализ (проведенный методами фотоэлектронной спектроскопии рентгеновских лучей, дифференциальной сканирующей калориметрии микротомных срезов и просвечивающей электронной микроскопии) показал, что как в области корки, так и области фронта расплава в экспериментах с коротким впрыском, концентрации ПЭНП и ПА-6 были фактически одинаковыми как в исходной, так и в свежеприготовленной смеси. Явное отсутствие меньшей фазы — это артефакт, связанный с непропорционально малым размером дисперсной фазы в корке по сравнению с ее размером в сердцевине. Заметно более мелкий размер частиц в меньшей фазе и в области линий спая, по-видимому, вызывается распадом частиц при растягивающем течении и двусосным растяжением, действующим на частицы на фронте расплава.

## VII. Выводы

Управление морфологией дисперсной фазы во взаимонерастворимой полимерной смеси с помощью переработки в расплаве является сложной задачей, которая зависит от множества физико-химических и технологических параметров. Контроль границ раздела очень важен при формировании морфологии, а также для стабильности уже возникшей структуры. Существует возможность создания широкого

спектра размеров и форм частиц дисперсной фазы, однако, в значительной степени, мы еще находимся в начале пути освоения новых возможных структур и соответствующих их приложений. Этот подход к разработке материалов является многообещающим, но требует хорошо определенной стратегии и детального знания базовых параметров, влияющих на формирование морфологии.

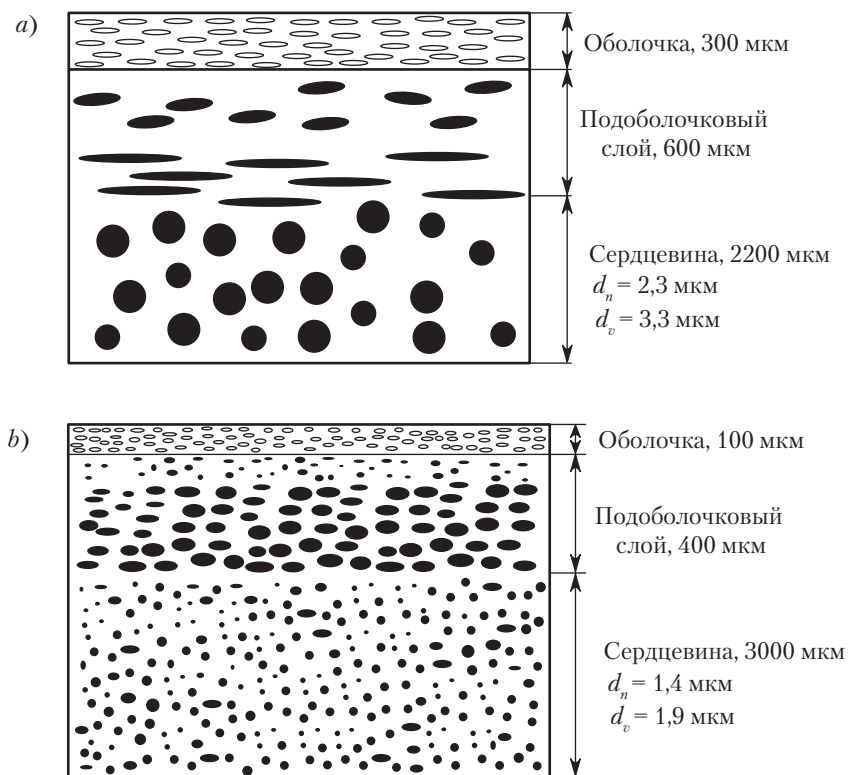


Рис. 16.13. Схематическое изображение структуры «оболочка-сердцевина» в смеси ПА-6–ПЭВП, полученной литьем под давлением: а — Смесь без компатибилизации; б — смесь с компатибилизацией [137]

## VIII. Литература

1. L.A. Utracki, *Polymer Alloys and Blends*, Hanser Publishers, New York, 1989, Ch. 1.
2. B.D. Favis, *Canadian J. of Chem. Eng.*, 69, 619 (1991).
3. A. Einstein, *Ann. Physik*, 19, 289 (1906).
4. J.G. Oldroyd, *Proc. Roy. Soc., London*, A232, 567 (1955).
5. G.I. Taylor, *Proc. Royal Soc., London*, A138, 41 (1932).

6. G.I. Taylor, *Proc. Royal Soc., London*, A146, 501 (1934).
7. R.G. Cox, *J. Fluid Mech.*, 37, 601 (1969).
8. H.P. Grace, *Eng. Found. Res. Conference Mixing 3rd*, N.H. Andover (1971), republished as «Dispersion Phenomena in High Viscosity Immiscible Fluid Systems and Application of Static Mixers as Dispersion Devices in Such Systems», *Chem. Eng. Commun.*, 14, 225 (1982).
9. H.J. Karam and J.C. Bellinger, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 7, 576 (1968).
10. T. Tavgaç, Ph.D. Thesis, University of Houston, Texas, 1972.
11. F.D. Rumscheidt and S.G. Mason, *J. Colloid. Sci.*, 16, 238 (1961).
12. J.M.H. Janssen and H.E.H. Meijer, *J. Rheol.*, 37, 597 (1993).
13. J.W.S. Rayleigh, *Proc. London Math. Soc.*, 10, 4 (1879).
14. S. Tomotika, *Proc. Royal Soc., London*, A150, 322 (1935).
15. H.A. Stone, B.J. Bentley and L.G. Leal, *J. Fluid Mech.*, 173, 131 (1986).
16. P. Scholz, D. Froelich and R. Muller, *J. Rheol.*, 33, 481 (1989).
17. D. Graebbling and R. Muller, *J. Rheol.*, 34, 193 (1990).
18. J.F. Paliarne, *Rheol. Acta*, 29, 204 (1990).
19. M. Bousmina and R. Muller, *J. Rheol.*, 37, 663 (1993).
20. C. Lacroix, M. Bousmina, P.J. Carreau, B.D. Favis and A. Michel, *Polymer*, 37, 2939 (1996).
21. H.M. Lee and O.O. Park, *J. Rheol.*, 38, 1405 (1994).
22. C. Lacroix, M. Grmela and P.J. Carreau, *J. Rheol.*, 42, 41 (1998).
23. G.N. Avgeropoulos, F.C. Weissert, P.H. Biddison and G.C.A. Bohm, *Rubber Chem. Technol.*, 49, 93 (1976).
24. J. Karger-Kocsis, A. Kallo and V.N. Kuleznev, *Polymer*, 25, 279 (1984).
25. S. Wu, *Polym. Eng. Sci.*, 27, 335 (1987).
26. B.D. Favis and J.P. Chalifoux, *Polym. Eng. Sci.*, 27, 1591 (1987).
27. B.D. Favis and D. Therrien, *Polymer*, 32, 1474 (1991).
28. P.H.M. Elemans, J.M.H. Janssen and H.E.H. Meijer, *J. Rheol.*, 34, 1311 (1990).
29. M.A. Huneault, Z.H. Shi and L.A. Utracki, *Polym. Eng. Sci.*, 35, 115 (1995).
30. J. Kang, T.G. Smith and D.I. Bigio, *AIChE Journal*, 42, 649 (1996).
31. J.J. Elmendorp and A.K. Van der Vegt, *Polym. Eng. Sci.*, 26, 1332 (1986).
32. B.D. Favis and J.P. Chalifoux, *Polymer*, 29, 1761 (1988).
33. N. Tokita, *Rubber Chem. Technol.*, 50, 292 (1977).
34. I. Fortelny, D. Michalkova, J. Koplikova, E. Navratilova and J. Kovar, *Angew. Makromol. Chemie*, 179, 185 (1990).
35. J. Lyngaae-Jorgensen and L.A. Utracki, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 48/49, 189 (1991).
36. M. Von Smoluchowski, *Z. Physik. chem.*, 92, 129 (1917).
37. B.D. Favis and J.M. Willis, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 28, 2259 (1990).
38. A.K. Chesters, *Trans Inst. Chem. Eng.*, 69A, 59 (1991).
39. L.A. Utracki and Z.H. Shi, *Polym. Eng. Sci.*, 32, 1833 (1992).
40. H. Liang, B.D. Favis, Y.S. Yu and A. Eisenberg, *Macromolecules*, 32, 1637 (1999).
41. N. Chapleau, B.D. Favis and P.J. Carreau, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 36, 1947 (1998).
42. J.M. Willis, V. Caldas and B.D. Favis, *J. Mater. Sci.*, 26, 4742 (1991).
43. H. Van Oene, *J. Colloid Inter. Sci.*, 40, 448 (1972).

44. R.W. Flumerfelt, *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 11(3), 312 (1972).
45. J.J. Elmendorp and R.J. Maalcke, *Polym. Eng. Sci.*, 25, 1041 (1985).
46. H.B. Chin and C.D. Han, *J. Rheol.*, 24, 1 (1980).
47. B.D. Favis, *J. Appl. Polym. Sci.*, 39, 285 (1990).
48. B.D. Favis, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 56, 143 (1992).
49. U. Sundararaj and C.W. Macosko, *Macromolecules*, 28, 2647 (1995).
50. P. Cigana, B.D. Favis and R. Jerome, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 34, 1691 (1996).
51. L. Levitt, C.W. Macosko and S.D. Pearson, *Polym. Eng. Sci.*, 36, 1647 (1996).
52. K. Min, J.L. White and J.F. Fellers, *J. Appl. Polym. Sci.*, 29, 2117 (1984).
53. I. Fortelny, Z. Cerna, J. Binko and J. Kovar, *J. Appl. Polym. Sci.*, 48, 1731 (1993).
54. G.V. Vinogradov, N.P. Krasnikova, V.E. Dreval, E.V. Kotova, E.P. Plotnikova and Z. Pelzbauer, *Intern. J. Polym. Mater.*, 9, 187 (1982).
55. V.E. Dreval, G.V. Vinogradov, E.P. Plotnikova, M.P. Zabugina, N.P. Plotnikova, E.V. Kotova and Z. Pelzbauer, *Rheol. Acta*, 22, 102 (1983).
56. R. Gonzalez-Nunez, D. DeKee and B.D. Favis, *Polymer*, 37, 4689 (1996).
57. J.M. Willis and B.D. Favis, *Polym. Eng. Sci.*, 28, 1416 (1988).
58. G. Serpe, J. Jarrin and F. Dawans, *Polym. Eng. Sci.*, 30, 553 (1990).
59. J.M. Willis, B.D. Favis and J. Lunt, *Polym. Eng. Sci.*, 30, 1073 (1990).
60. C.W. Macosko, P. Guegan, A.K. Khandpur, A. Nakayama, P. Marechal and T. Inoue, *Macromolecules*, 29, 5590 (1996).
61. S. Cimmino, F. Coppola, L. D'Orazio, R. Greco, G. Maglio, M. Malinconico, C. Mancarella, E. Martuscelli and G. Ragosta, *Polymer*, 27, 1874 (1986).
62. J.M. Willis, B.D. Favis and C. Lavallee, *J. Mater. Sci.*, 28, 1749 (1993).
63. A. Legros, P.J. Carreau, B.D. Favis and A. Michel, *Polymer*, 38, 5085 (1997).
64. A. Tremblay, S. Tremblay, B.D. Favis, G. L'Esperance and A. Selmani, *Macromolecules*, 28, 4771 (1995).
65. R. Fayt, R. Jerome and Ph. Teyssie, *Makromol. Chem.*, 187, 837 (1986).
66. R. Fayt, R. Jerome and Ph. Teyssie, *J. Polym. Sci., Polym. Lett.*, 24, 25–28 (1986).
67. R. Fayt, R. Jerome and Ph. Teyssie, *Polym. Eng. Sci.*, 27, 328 (1987).
68. R. Fayt, R. Jerome and Ph. Teyssie, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 27, 775 (1989).
69. R. Fayt, C. Harrats, S. Blacher, R. Jerome and Ph. Teyssie, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 69, 178 (1993).
70. P. Sherman, *Emulsion Science*, Academic Press, New York, 1968.
71. L. Djakovic, P. Dokic, P. Radivojevic, I. Sefer and V. Sovilj, *Colloid and Polym. Sci.*, 265, 993 (1987).
72. B.D. Favis, *Polymer*, 35, 1552 (1994).
73. M. Matos, B.D. Favis and P. Lomellini, *Polymer*, 36, 3899 (1995).
74. B.D. Favis, P. Cigana, M. Matos and A. Tremblay, *Canadian J. of Chem. Eng.*, 75, 273 (1997).
75. P. Cigana, B.D. Favis, C. Albert and T. Vu-Khanh, *Macromolecules*, 30, 4163 (1997).
76. R. Polance, K.L. Nichols and K. Jayaraman, *Polymer*, 35, 5051 (1994).
77. P. Jannasch, H. Hassander and B. Wesslen, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 34, 1289 (1996).
78. P. Cigana and B.D. Favis, *Polymer*, 39, 3373 (1998).
79. V.H. Watkins and S.Y. Hobbs, *Polymer*, 34, 3955 (1993).

80. H. Wu, J.T. Koberstein, J.P. Lingelser and Y. Gallot, *Macromolecules*, 28, 5209 (1995).
81. N. Mekhilef, B.D. Favis and P.J. Carreau, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 35, 293 (1997).
82. H. Liang and B.D. Favis, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 36, 1211 (1997).
83. J.C. Lepers, B.D. Favis and R.J. Tabar, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 35, 2271 (1997).
84. B. Knobel, J.P. Villemaire and J.F. Agassant, *Intern. Polym. Processing*, 9, 119 (1995).
85. R. Gonzalez-Nunez, C.F. Chan Man Fong, B.D. Favis and D. DeKee, *J. Appl. Polym. Sci.*, 62, 1627 (1996).
86. I. Delaby, B. Ernst, D. Froelich and R. Muller, *Polym. Eng. Sci.*, 36, 1627 (1996).
87. M.V. Цебренько, A.V. Yudin, T.I. Ablazova and G.V. Vinogradov, *Polymer*, 17, 831 (1976).
88. J.J. Elmendorp, *Polym. Eng. Sci.*, 26, 418 (1986).
89. F.P. LaMantia, A. Valenza, M. Paci and P.L. Magagnini, *Polym. Eng. Sci.*, 30(1), 7 (1990).
90. N. Chapleau and B.D. Favis, *J. Mater. Sci.*, 30, 142 (1995).
91. C. Van Der Reijden-Stolk and A. Sara, *Polym. Eng. Sci.*, 26, 1229 (1986).
92. M.V. Цебренько, G.P. Danilova and A.Y. Malkin, *J. Non-Newt. Fl. Mech.*, 31, 1 (1989).
93. D.R. Paul and J.W. Barlow, *J. Macromol. Sci., Rev. Macromol. Chem.*, C18, 109 (1980).
94. D. Bourry and B.D. Favis, *J. Polym. Sci., Polym. Phys.*, 36, 1889 (1998).
95. A. Bouilloux, B. Ernst, A. Lobbrecht and R. Muller, *Polymer*, 38, 4775 (1997).
96. N. Mekhilef and H. Verhoogt, *Polymer*, 37, 4069 (1996).
97. B. De Roover, J. Devaux and R. Legras, *J. Polym. Sci., Polym. Chem.*, 35, 917 (1997).
98. V.I. Metelkin and V.S. Blekht, *Colloid J. of the USSR*, 46, 425 (1984). Translated from *Kolloid Zh.*, 46, 476 (1984).
99. L.A. Utracki, *J. Rheol.*, 35, 1615 (1991).
100. C.B. Arends, *Polym. Eng. Sci.*, 32, 841 (1992).
101. J.L. Amos, O.R. McIntyre and J.L. McCurdy, U.S. Patent 2,694,692 (1954).
102. J.R. Campbell, S.Y. Hobbs, T.J. Shea and V.H. Watkins, *Polym. Eng. Sci.*, 30(17), 1056 (1990).
103. B.D. Favis, C. Lavallee and A. Derdouri, *J. Mater. Sci.*, 27, 4211 (1992).
104. S.Y. Hobbs, M.E. Dekkers and V.H. Watkins, *Polymer*, 29, 1598 (1988).
105. H.F. Guo, S. Packirisamy, N.V. Gvozdic and D.J. Meier, *Polymer*, 38, 785 (1997).
106. R.K. Senn, *Mod. Plast. Encycl.*, 57, 362 (1980).
107. G.E. O'Connor and J.B. Putman, *Rubber Chem. Technol.*, 51, 799 (1978).
108. H.P. Schreiber and A. Olguin, *Polym. Eng. Sci.*, 23, 129 (1983).
109. C. Rauwendaal, *Polymer Extrusion*, Hanser Publishers, New York, 1986.
110. X.Q. Nguyen and L.A. Utracki, U.S. Pat., 5,451,106 (1995).
111. L.A. Utracki and A. Luciani, *Intl. Plast. Eng. Technol.*, 2, 37 (1996).
112. D. Bourry, F. Godbille, R.E. Khayat, A. Luciani, J. Picot, L.A. Utracki, *Proceedings of Polyblends 1997*, Industrial Materials Institute, National Research Council of Canada, Boucherville, Quebec, 1997.
113. C.E. Scott and C.W. Macosko, *Polym. Eng. Sci.*, 33, 1065 (1993).
114. J.T. Lindt and A.K. Ghosh, *Polym. Eng. Sci.*, 32, 1802 (1992).
115. A.P. Plochocki, S.S. Dagli, J. Starita and J.E. Curry, *J. Elastomers. Plast.*, 18, 256 (1986).
116. Z.H. Shi and L.A. Utracki, *Polym. Eng. Sci.*, 32, 1834 (1992).
117. M.A. Huneault, M.F. Champagne and A. Luciani, *Polym. Eng. Sci.*, 36, 1694 (1996).
118. L. Delamare and B. Vergnes, *Polym. Eng. Sci.*, 36, 1692 (1996).

119. A.P. Plochocki, S.S. Dagli, J.E. Curry and J. Starita, *Polym. Eng. Sci.*, 30, 741 (1990).
120. C.E. Scott and C.W. Macosko, *Polym. Bull.*, 26, 341 (1991).
121. U. Sundararaj, C.W. Macosko, R.J. Rolando and H.T. Chan, *Polym. Eng. Sci.*, 32, 1814 (1992).
122. D. Bourry and B.D. Favis, *Polymer*, 39, 1851 (1998).
123. R.G. Griskey, *Polymer Processing Engineering*, Chapman & Hall Ltd., New York, 1995, Ch. 8.
124. C.D. Han, C.A. Villamizar, Y.M. Kim and S.J. Chen, *J. Appl. Polym. Sci.*, 21, 353 (1977).
125. W.J. Ho and R. Salovey, *Polym. Eng. Sci.*, 21, 839 (1981).
126. J. Karger-Kocsis and I. Csikai, *Polym. Eng. Sci.*, 21, 241 (1987).
127. N. Walling and M.R. Kamal, *Adv. Polym. Tech.*, 5, 269 (1996).
128. J.L. White and W. Dietz, *Polym. Eng. Sci.*, 19, 1081 (1979).
129. R.P. Wool, B.L. Yuan and O.J. McGarel, *Polym. Eng. Sci.*, 29, 1340 (1989).
130. S. Fellahi, A. Meddad, B. Fisa and B.D. Favis, *Adv. Polym. Tech.*, 14, 169 (1995).
131. E. Nolley, J.W. Barlow and D.R. Paul, *Polym. Eng. Sci.*, 20, 364 (1980).
132. B. Brahimi, A. Ait-Kadi and A. Ajji, *Polym. Eng. Sci.*, 34, 1202 (1994).
133. R.C. Thamm, *Rubber Chem. Technol.*, 50, 24 (1977).
134. S.C. Malguarnara and D.C. Riggs, *Polym. Plast. Tech. Eng.*, 17, 193 (1981).
135. S. Fellahi, B.D. Favis and B. Fisa, *Polymer*, 37, 2615 (1996).

# 17. Реакционная компатибилизация

Б. Маджумдар, Д.Р. Пол

## I. Введение

Большинство взаимонерастворимых смесей имеют худшие механические свойства по сравнению с исходными компонентами, а их фазовая морфология сильно зависит от предыстории переработки. Первой причиной этого является неблагоприятное взаимодействие между молекулярными сегментами компонентов, которое определяет их взаимную растворимость. Неблагоприятное взаимодействие ведет: а) к большому межфазному натяжению в расплаве, что тормозит тонкое диспергирование компонентов при смешении и вызывает перестройку частиц фазы (например, коалесценцию) при слабом напряжении или в стационарном состоянии; б) к слабой межфазной адгезии в твердом состоянии, что влечет механическое разрушение из-за наличия слабых мест между фазами. Устранение этих проблем (компатибилизация) может осуществляться путем добавления блок- или привитых сополимеров, которые работают как межфазные модификаторы [1–16]. Однако предварительно подготовленные блок- или привитые сополимеры мало применяются для компатибилизации. Для этого имеется ряд причин, важнейшая из которых — отсутствие экономически целесообразных, приемлемых для промышленности практических способов синтеза таких модифицирующих добавок для систем, представляющих интерес. Для эффективной компатибилизации необходимо тщательно оптимизировать молекулярный вес и архитектуру блок-сополимера: низкомолекулярные блок-сополимеры имеют склонность к быстрой диффузии к границе, но не обеспечивают стабильной морфологии [13], тогда как высокомолекулярные блок-сополимеры часто оказываются неэффективными, поскольку они плохо диффундируют к границам фаз и обладают низкой критической концентрацией мицеллообразования [10, 11].

Привлекательной альтернативой для компатибилизации является образование блок- или привитого сополимера *in situ* во время приготовления смеси посредством реакции на межфазной границе введенных функционализированных полимерных компонентов [8, 12, 15, 16], как показано на рис. 17.1. Функциональные группы (*A* и *B*) могут быть реакционноспособными концами цепей, естественно образующимися при поликонденсации, если не используются методы, блокирующие

концевые группы. При введении полимеров функциональные группы могут размещаться вдоль цепи с помощью сополимеризации или прививки (например, ангидридом малеиновой кислоты), или на концах цепей с помощью специальных методов [8, 12, 16]. Функциональные группы могут присутствовать на всех цепях или только на некоторых из них, о чем мы будем говорить ниже. Функциональные группы должны тщательно подбираться, чтобы обеспечить возможность адекватной реакции за ограниченное время переработки расплава; для этого имеется единственная возможность — ввести их в межфазную область между двумя фазами. Образование группировок сополимера на межфазной границе уменьшает межфазное натяжение, ведет к стерической стабилизации, которая задерживает коалесценцию дисперсной фазы [8, 12], и усиливает межфазную границу в твердом состоянии. Главный выигрыш состоит в значительном уменьшении размеров доменов фаз, что критично для достижения хороших физических свойств смеси. Кроме того, получаемая морфология более стабильна и предсказуема, что расширяет диапазон условий переработки и производства. В этой главе обсуждаются и иллюстрируются литературными данными принципы, лежащие в основе создания промышленно-значимых смесевых систем (табл. 17.1).

Таблица 17.1. Примеры смесей промышленного значения и типы компабиллизаторов<sup>a</sup>

	Полиамид	Полиэфир	Поликарбонат	Полифениленсульфид	Полифениленэфир (ПФЭ)	Полиолефин
Эластомер	Реакционный	Реакционный	Нет	X <sup>b</sup>	Нет	Физический
Полиолефин	То же	То же	То же	X	Нет	Физический
Модификатор сердцевина-оболочка	—“—	—“—	—“—	X	X	X
АБС	—“—	—“—	—“—	X	X	X
Сополимер стирол-ангидрид малеиновой кислоты	—“—	X	—“—	X	Реакционный	Нет
Полиамид	—“— <sup>c</sup>	Реакционный <sup>c</sup>	Реакционный <sup>c</sup>	X	То же	Реакционный
Полиэфир	—“— <sup>c</sup>	То же <sup>c</sup>	То же <sup>c</sup>	X	—“—	То же

<sup>a</sup> *Реакционный* означает, что в литературе для этих смесей описана реакционная компатибилизация и метод пригоден для промышленного использования; *нет* — полезные смеси могут быть получены без какого-либо компабиллизатора; *физический* — компабиллизатор может быть добавлен (а именно, блок- или привитой сополимер), но во время переработки никаких реакций не протекает.

<sup>b</sup> X означает, что имеется, в лучшем случае, несколько литературных ссылок по таким смесям.

<sup>c</sup> Компатибилизированные сополимеры могут создаваться во время переработки посредством реакций обмена между этими двумя типами полимеров, но не со специальными полимерными добавками.



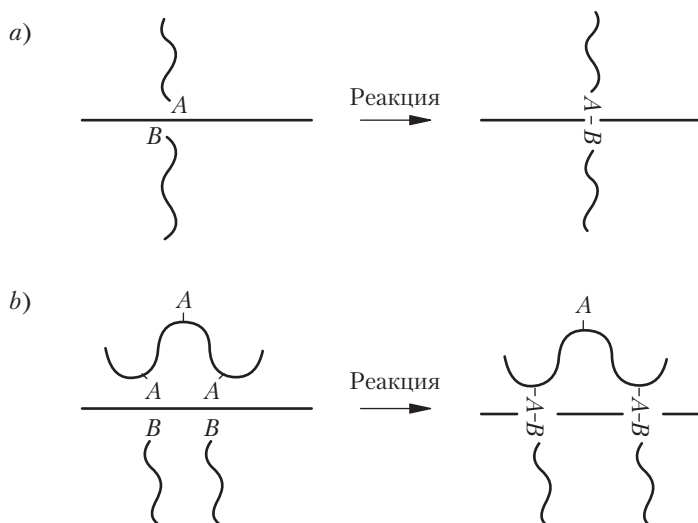


Рис. 17.1. Реакция связывающих функциональных групп в полимерах *A* и *B*, ведущая к образованию (а) блок-сополимера и (б) привитого сополимера на границе раздела фаз двух взаимонерастворимых полимеров

## II. Формирование сополимерных компатилизаторов в процессе переработки

### А. Общие сведения

Теоретические исследования [14] предсказывают, что присутствие подходящего блок- или привитого сополимера ведет к уменьшению межфазного натяжения между фазами во взаимонерастворимых смесях. Здесь в центре внимания находятся блок- или привитые сополимеры, сформированные *in situ* в процессе смешения в расплаве посредством реакции с функциональными группами, имеющимися в полимерных цепях [15–60], и сопровождающегося изменениями морфологии и свойств смеси. Важно отметить, что формирование морфологии при участии химических реакций в многофазных полимерных системах — это динамический процесс: чем большая поверхность создается при разрушении дисперсной фазы вследствие реакций на межфазной границе, тем больше вероятность того, что функциональные группы найдут друг друга и прореагируют с образованием большего количества сополимера, что приведет к еще более мелкой дисперсности частиц. Однако имеются как химические, так и физические ограничения на протекание процесса. Ограничения по кинетике реакций могут быть жесткими, поскольку время выдержки в промышленных смесительных устройствах (как правило, в экструдерах) составляет примерно одну минуту, и реакция может произойти только на поверхности межфазной границы. Фактически, поверхностная

плотность расположения молекул сополимера на границе может достигать уровня, при котором физически исключена возможность дальнейшего контакта непрореагировавших цепей. Недавний анализ реакционных поверхностей [61, 62] позволил предположить, что граница раздела становится перенасыщенной сополимером раньше, чем произойдет значительное уменьшение межфазного натяжения; это предположение подразумевает, что доминирующим механизмом уменьшения размера частиц является подавление коалесценции частица–частица за счет стерических препятствий, создаваемых сополимером на поверхности. Этот вывод находится в согласии с большим количеством экспериментальных данных, которые мы обсудим ниже.

## Б. Схемы реакций

Согласно Брауну [16], реакционные схемы, применяемые для компатибилизации, можно классифицировать в терминах топологии по следующим категориям: а) разрыв цепи с последующей рекомбинацией; б) образование привитого сополимера; в) образование блок-сополимера; г) поперечное сшивание. В большинстве случаев блок- или привитые сополимеры имеют молекулярный вес, близкий к суммарному в соединенных цепях. На степень завершенности реакции непосредственно влияют несколько факторов, в том числе интенсивность и время смешения, уровень функциональности и кинетика участвующих в реакции групп, стабильность химических связей при переработке [8, 12, 16]. В промышленных системах важно тщательно контролировать формирование необходимого сополимера и минимизировать нежелательные продукты реакции. Для достижения этой цели дробление и рекомбинация цепи не лучший метод; этот способ обычно подразумевает реакцию концов цепи (например, аминов или карбоксилов) со связями полимеров конденсационного типа (эфиров, амидов, карбонатов и т. п.). По реакции сначала генерируются блок-сополимеры, но реакция может продолжаться до образования реально статистических сополимеров. Таким образом, процесс сложно контролировать, и поэтому он не всегда оправдан. Реакция двух концов цепей ведет, как показывает рис. 17.1, *а*, к двублочным сополимерам. Этот процесс был бы самой привлекательной схемой, но он не всегда обеспечивает ограничение взаимодействия реакционноспособных групп только с концами цепей. Более типичный случай — это когда один полимер имеет множество реакционноспособных групп вдоль цепи. Привитые сополимеры образуются, когда такие цепи реагируют с другим полимером, имеющим единственный реакционноспособный конец цепи (рис. 17.1, *б*). Максимальное число прививок можно обеспечить числом реакционноспособных ячеек вдоль другой цепи. Если обе цепи имеют множество точек реакционного взаимодействия, то тогда при достаточно большом распространении реакции может иметь место сшивание. Схемы, которые потенциально ведут к сшиванию, находят применение, но они часто требуют более интенсивного смешения для получения желаемой морфологии, о чем мы будем говорить ниже. Образование привитого полимера чаще всего применяется в промышленных системах.

Большая часть систем, показанных в табл. 17.1, представляют собой комбинации полимеров, полученных поликонденсацией (например, полиамиды и полиэфиры) и обладающих нуклеофильными (то есть электронно-донорными) концевыми группами ( $\text{NH}_2$ ,  $\text{COOH}$  и  $\text{OH}$ ), спонтанно встречающимися с полимерами, в которых электрофильные группы (циклический ангидрид, эпоксид, оксазолин, изоцианат и карбодиимид) могут возникнуть вдоль цепи благодаря сополимеризации, блокирования концевых групп или прививке. Сведения содержатся в табл. 17.2; о некоторых химических соединениях, которые могут быть использованы для компатибилизации; подробное обсуждение структур, образующихся в результате реакций, можно найти в работах [12, 16, 23–27]. Группа *B* относится к реакционноспособному концу цепи одного из полимеров, тогда как группа *A* может быть встроена в другой полимер методами, указанными в табл. 17.2. Из названных методов, наиболее часто упоминаются в литературе по компатибилизации реакции ангидрид-амин (имидизация) и эпоксид-карбоновая кислота [63–68]. При надлежащих условиях оксазолиновое кольцо также может реагировать с нуклеофилом (например, карбоновой кислотой) для образования сополимера за время проведения технологической обработки [12, 16]. Хотя известно и о реакциях карбодиимида и изоцианата с аминами или карбоновыми кислотами [12, 16, 25, 69], соответствующие схемы не применялись широко в промышленных условиях. Также недавно были выданы патенты на использование акриловых ортоэфиров для блокирования ангидридов, карбоновых кислот, тиолов или гидроксильных групп [70, 71].

**Таблица 17.2. Реакционноспособные соединения, применяемые для синтеза привитых сополимеров при переработке<sup>a</sup>**

Группа <i>A</i>	Группа <i>B</i>	Способ присоединения группы <i>A</i>	Тип реакции	Литература
Циклический ангидрид	Амин	Сополимеризация Блокирование концевых групп прививка реакционной экструзией	Образование имида	[9, 10, 15, 25, 63–66]
Эпоксид	Гидроксиламин карбоновая кислота	Сополимеризация Блокирование концевых групп прививка реакционной экструзией	Размыкание колец	[9, 10, 25, 67, 68]
Оксазолин	Карбоновая кислота	Сополимеризация Блокирование концевых групп Прививка реакционной экструзией	Размыкание колец	[9, 10, 25, 50]
Карбодиимид	Амин Карбоновая кислота	Блокирование концевых групп	Размыкание колец	[9, 10, 25, 69]
Изоцианат	Амин Карбоновая кислота	Блокирование концевых групп	Образование уретана	[9, 17, 25]
Ортоэфир	Гидроксил Карбоновая кислота Тиол	Прививка реакционной экструзией	Размыкание колец	[70, 71]

<sup>a</sup> Как показано на рис. 17.1.

Хотя реакции циклических ангидридов с полиамидами были основой для многих промышленных смесей на основе полиамида, механизм протекающих реакций остается предметом многочисленных исследований [64–66]. На рис. 17.2 показаны возможные пути образования имида через реакцию аминных концевых групп и связей амидов с циклическими ангидридами. Марешаль с сотр. [64, 65] исследовали конкуренцию между различными реакциями и пришли к выводу, что кинетика реакций такова, что циклический ангидрид реагирует преимущественно с аминными концевыми группами, но не с амидными связями в полиамиде в масштабе времен типичной процедуры смешения в расплаве. Падва с сотр. [66] показали, используя низкомолекулярные аналоги, что окружение аминных групп (алифатических или ароматических) оказывает существенное влияние на кинетику аминангидридных реакций. В целом алифатические амины реагируют крайне быстро, тогда как ароматические амины реагируют медленнее. Эти наблюдения оказались актуальными при оценке многофазных полимерных систем путем изучения морфологии [69].

Из числа других электрофильных-нуклеофильных реакций наиболее широко исследовались реакции типа эпоксид-карбоновая кислота (как правило, с одной из концевых групп полиэфира) [67, 68]. Также ряд авторов показали, что реакция полиэфир-глицидилметакрилат очень чувствительна даже к следам катализатора или примесей, содержащихся в системе [49, 72]. Некоторые из этих субстанций включают такие металлы, как сурьму, галлий, титан, германий и т. д., которые служат катализаторами полимеризации полиэфиров и кислот при создании материалов АБС.

## **V. Введение функциональных групп**

Функциональные группы, пригодные для компатибилизации, могут встраиваться в полимеры множеством различных способов. Например, ангидридные группы могут вводиться прививкой [73–77] или сополимеризацией [78] ангидрида малеиновой кислоты, блокированием концов цепей [79] или по другим схемам [80, 81]. Среди этих схем реактивная прививка была оптимальной для прикрепления групп малеинового ангидрида к различным полимерам, включая полиолефины [73–77], полифениленэфир (ПФЭ) [82, 83] и АБС [84]. В полиолефинах прививка достигается смешением полимера с малеиновым ангидридом (МА) и инициатором, например, подходящим пероксидом, в экструдере при повышенной температуре [77]. Гайлорд [74–76] предлагал различные механизмы для прививки МА как к ненасыщенным, так и насыщенным полиолефинам. Хайнен с сотр. [77] пришли к выводу, что МА прикрепляется к полиолефинам посредством различных механизмов. Если полиолефин содержит только метиленовые группы, то МА прикрепляется в виде одиночных колец ангидрида янтарной кислоты и коротких олигомеров. Если имеются третичные водородные атомы, как в полипропилене и этиленпропиленовых сополимерах (ЭП), то МА прививается на основную цепь в виде одиночных групп янтарного ангидрида, но часто происходят разрывы цепей, так что ангидридная единица оказывается прикрепленной к короткой цепи.

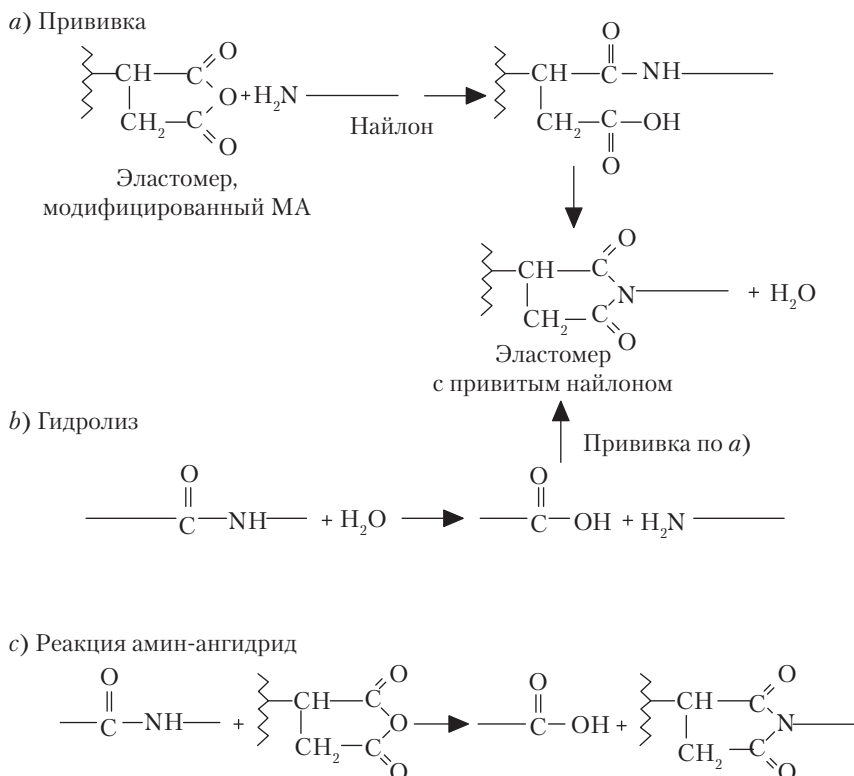


Рис. 17.2. Основные реакции, которые могут происходить при смешении в расплаве полиамидов с маленизированными эластомерами или другими полимерами с ангидридной группой [63]

В недавних работах [82, 83] был описан химический механизм маленизирования ПФО в расплавленном состоянии. Гланс и Аккарелли [83], применив метод  $^{13}\text{C}$ -ЯМР, пришли к выводу, что маленизирование ПФО происходит посредством различных механизмов, которые, по большей части, включают концы цепей. Однако в другом исследовании Кемпбелл с сотр. [82] показали, что как основание Манниха, так и гидроксильные группы на концах цепей [85] в ПФО не являются обязательными точками при маленизировании, и что структура ПФО-*g*-МА является следствием преимущественного прикрепления ангидридных групп к ПФО по главной цепи.

Имеется также множество литературных ссылок, относящихся к статистическим сополимерам и тройным полимерам с участием малеинового ангидрида, приготовленным стандартными методами радикальной сополимеризации [73, 78], с использованием компатилизаторов (например, С/МА, С/ММА/МА, С/АН/МА и т. д.) (С — стирол; МА — ангидрид малеиновой кислоты (малеиновый ангидрид); ММА — метилметакрилат; АН — акрилонитрил). Однако введение очень неболь-

ших количеств МА посредством этих методов часто бывает затруднительным из-за соотношения констант сополимеризации участвующих мономеров [78]. Блокирование концов цепей часто используется в качестве надежного метода внедрения ангидридных групп в ПФО через функционализацию концевых гидроксильных групп реакцией в растворе ангидрида-хлорида тримеллитовой кислоты [86]. Недавно подобный метод блокирования концов был применен для присоединения ангидридных групп к полистиролу [79].

В литературе описывается внедрение других электрофильных функциональных групп в полимеры; наиболее часто речь идет о введении эпоксидных [87–89] и оксазолиновых [90] групп различными способами, указанными в табл. 17.2. Упоминалась прививка глицидилметакрилата (ГМА) на полиолефины [91], АБС [87] и ПФО [88]. В ряде патентов описано применение прививки акрилортоэфирных групп к полиолефинам [89] и ПФО [70].

### III. Формирование морфологии в реакционно-компабилизированных смесях

#### А. Общие сведения

Морфология смеси представляет результат баланса скоростей распада капель и коалесценции в конце процессов смешения и производства. Большинство попыток управления размером частиц  $d$  дисперсной фазы, формирующейся в результате этих процессов, осуществлялось через число капиллярности  $Ca$  и отношение вязкостей [92, 93], следуя теории Тэйлора, то есть без явного учета процесса коалесценции [94–99]. Часто цитируемым примером является уравнение из работы Ву [100]:

$$Ca = (G\eta_m d)/(\gamma) = 4(\eta_r)^{\pm 0,84}, \quad (17.1)$$

где  $\gamma$  — межфазное натяжение;  $G$  — скорость сдвига;  $\eta_m$  — вязкость фазы-матрицы;  $\eta_r = \eta_d/\eta_m$  ( $\eta_d$  — вязкость дисперсной фазы); знак «плюс» относится к  $\eta_r > 1$ , а знак «минус» — к  $\eta_r < 1$ .

Величина в левой части уравнения представляет число капиллярности, которое иногда называют числом Вебера. Этот результат был получен на основании экспериментальных данных по смесям полиамида и полиэфира, содержащим 15% этиленпропиленовых каучуков в виде дисперсной фазы, и он рассматривался как справедливый и для нереакционных, и для реакционных систем. Описания явления коалесценции, которая может развиваться из-за столкновений диспергированных частиц при переработке, обычно делается на основе теории Смолуховского для водных коллоидных суспензий [94, 95]. Увеличение размера частиц дисперсной фазы с увеличением ее концентрации предсказуемо ввиду возрастающей вероятности столкновений при увеличении численной концентрации частиц. Реакционная компатибилизация сдвигает баланс между распадом и коалесценцией частиц

за счет уменьшения межфазного натяжения и введения стерической стабилизации; эти воздействия ведут к генерации значительно более мелких диспергированных частиц.

Из уравнения (17.1) ясно, что межфазное натяжение между двумя фазами является важным фактором при определении размера частиц в полимерных смесях. Поэтому существует значительный теоретический и экспериментальный интерес к определению межфазного натяжения в парах полимер–полимер. Однако большой проблемой являются как измерение, так и предсказание количества реакционной межфазной поверхности, на которой привитый сополимер образуется *in situ*. Реакции на поверхности должны, как ожидается, приводить к уменьшению межфазного натяжения, но их влияние на стабилизацию за счет противодействия коалесценции может быть более существенным эффектом для формирования морфологии. В нереакционноспособных, взаимонерастворимых полимерных системах широкий минимум зависимости числа капиллярности от отношения вязкостей лежит между 0,1 и 1 [93]. Модель Ву дает обобщенную кривую, предсказывающую резкий минимум при величине отношения вязкостей вблизи единицы [100]. Этот минимум связан с образованием мельчайших частиц как в реакционноспособных, так и нереакционноспособных системах, когда вязкости матрицы и дисперсной фазы одинаковы. В реакционноспособных системах вязкости, по предположению, — это вязкости исходных компонентов до возникновения любых реакций. Реакции прививки увеличивают вязкость смеси или уровень напряжения, если скорость деформации в смесительном устройстве поддерживается постоянной, что создает тенденцию к уменьшению размера частиц. В нескольких работах изучалась справедливость такой корреляции для полимерных смесей. Серпе с сотр. [32] сообщали об общем согласии с результатами Ву, однако Ошински с сотр. [44] не наблюдали минимума на зависимости размера частиц от отношения вязкостей при переходе последнего через единицу. Обратная зависимость между размером частиц и скоростью сдвига недавно была оспорена [42]. Некоторые факторы, которые согласно теории и указанным корреляциям должны были способствовать распаду капель (например, высокая скорость сдвига, низкая вязкость дисперсной фазы), на самом деле вызывали увеличение коалесценции в полимерных смесях [13, 42].

## Б. Примеры

Степень влияния реакционной компатибилизации на уменьшение размера частиц дисперсной фазы можно проиллюстрировать на нескольких примерах литературных данных по смесям нейлона-6 с фазами, содержащими ангидридные группы; привитые сополимеры формируются по реакции амин-ангидрид. На рис. 17.3 приведены данные для смесей нейлона-6 с малеинизированными полипропиленами (ПП-g-МА), приготовленными в одношнековом экструдере [38]. Как и следовало ожидать, размер частиц дисперсной фазы (среднечисленный и средневесовой) резко уменьшается по мере увеличения количества малеинового ангидрида, привитого на полипропилен — это несмотря на то, что отношение вязкостей в этих экспериментах составляло примерно 0,1. Заметное уменьшение размера частиц про-

исходит при содержании малеинового ангидрида менее 1%. На рис. 17.4 показаны аналогичные результаты для смесей дисперсной фазы малеинизированного ПФО различного молекулярного веса с каучуком в матрице из нейлона-6 в смеси, приготовленной в двухшнековом экструдере [101]. Смесей, приготовленных из материалов ПФО, малеинизированных в различной степени, анализировались для определения количества привитого сополимера. На рис. 17.4, *a* видно уменьшение размера частиц ПФО по мере увеличения количества привитого полиамида (ПА). Эти результаты перестроены на рис. 17.4, *b* в виде зависимости отношения поверхности к объему дисперсной фазы от содержания привитого ПА по уравнению, выведенному Полом [102]. Линейная взаимосвязь предполагает, что площадь межфазной границы в расчете на привитую цепь постоянна и составляет примерно 1–3 нм<sup>2</sup>.

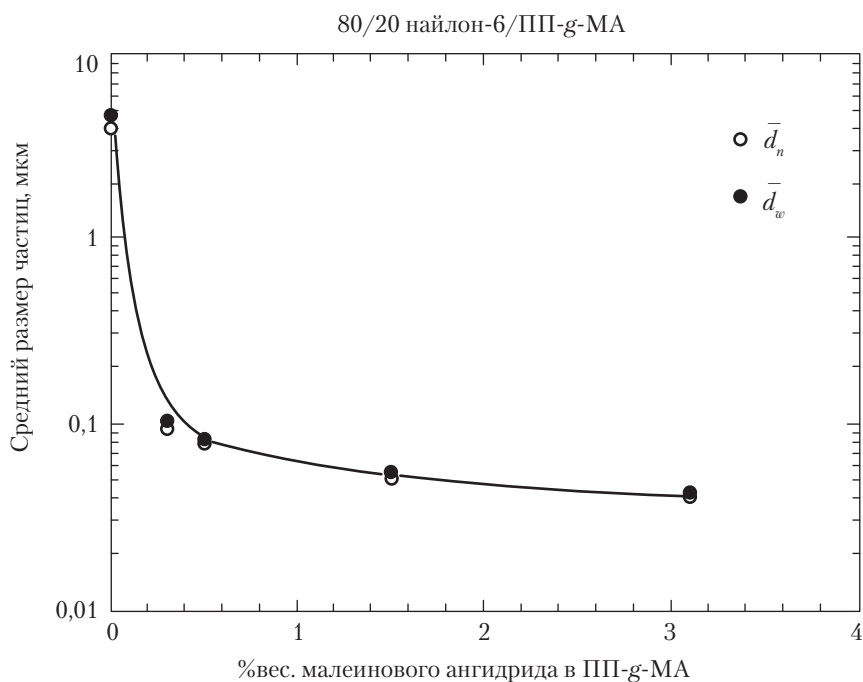


Рис. 17.3. Средний размер частиц дисперсной фазы в зависимости от содержания малеинового ангидрида в дисперсной фазе ПП-*g*-МА (20%) и в матрице нейлона-6 (80%) [38]

В упомянутых выше случаях содержание ангидрида в дисперсной фазе регулировалось путем изменения количества привитого малеинового ангидрида на этом материале. Также можно управлять содержанием ангидрида путем добавления функционализированного и нефункционализированного материала дисперсной фазы в различных отношениях, как будет показано на двух примерах. Первый пример касается смеси дисперсной фазы из стирол-гидрогенизованный бутадиен-стирол триблок-сополимера, *SEBS*, и его малеинизированного аналога *SEBS-g-MA* (содер-



жащего около 2 %вес. МА [28]) в матрице из нейлона-6. Как видно на рис. 17.5, *a*, смеси, приготовленные в одношнековом экструдере, содержат частицы дисперсной фазы размером около 5 мкм в *SEBS* и около 0,05 мкм в *SEBS-g-MA*; смеси этих двух материалов имеют частицы с промежуточным размером и с похожим распределением частиц по размерам [28, 44]. Второй пример, показанный на рис. 17.5, *b*, включает матрицу из нейлона-6 с дисперсной фазой из взаимно растворимой смеси сополимера стирол-акрилонитрила (САН) и имидизированного акрилового (ИА) полимера, содержащего примерно 1 %вес. единиц ангидрида глутаровой кислоты. Размер частиц дисперсной фазы резко уменьшается при увеличении содержания реакционноспособного компонента. Чтобы создать единственную популяцию частиц этим методом, представляется разумным требование взаимной растворимости реакционноспособного и нереакционноспособного компонентов — то есть они должны образовывать единую фазу, — что и выполняется для смесей САН–ИА [18]. Были представлены надежные свидетельства того, что при концентрации МА выше примерно 1 %вес. МА, ПП-*g*-МА взаимонерастворим с ПП, и такие смеси дают бимодальное распределение частиц по размерам в смеси с нейлоном-6 [38]. С другой стороны, все говорит за то, что упоминавшиеся выше *SEBS* и *SEBS-g-MA* образуют единую фазу.

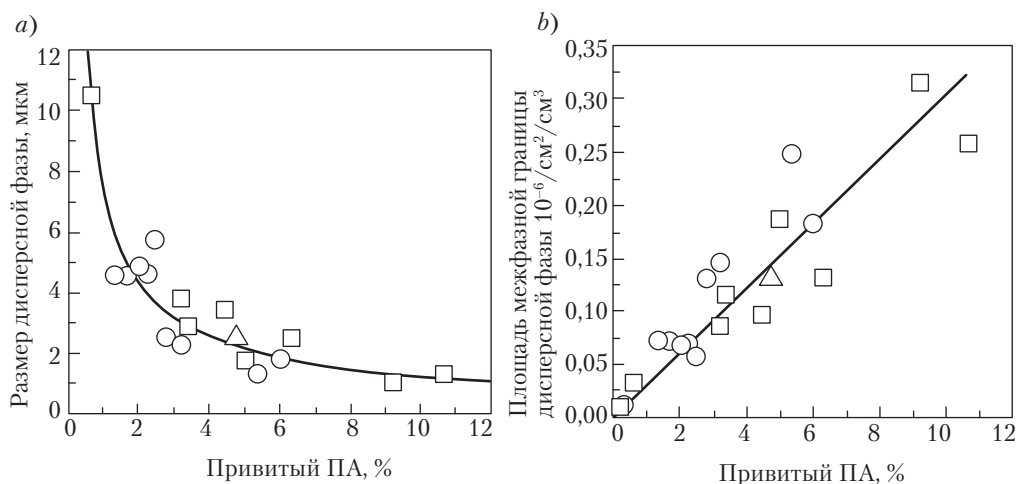


Рис. 17.4. Влияние количества сополимерного компатилизатора (привитого ПА), образующегося во время переработки, на размер частиц дисперсной фазы (*a*) и отношение поверхности к объему дисперсной фазы (*b*) для смесей, в которых дисперсная фаза представляет собой смесь ПФО (40%) и блок-сополимера СБ (каучука) (15%), а матрица состоит из нейлона-6 (45%), компатилизированного за счет реакции нейлона-6 (ПА) с ПФО-*g*-МА. Формы символов относятся к разным молекулярным весам дисперсной фазы (ПФО) [101]

Добавление функционализированного полимера, то есть полимера, взаиморастворимого с одной из фаз в многофазной смеси, представляет плодотворную стратегию для реакционной компатибилизации конкретных смесевых систем. Это особен-

но справедливо для смесей материалов АБС, поскольку многие полимерные основы для создания функциональных групп являются взаиморастворимыми с САН, как, например, ПММА. В литературе описано использование такого подхода для смесей АБС с полиамидами [18, 30, 103], полиэфирами [67, 72] и поликарбонатом [104].

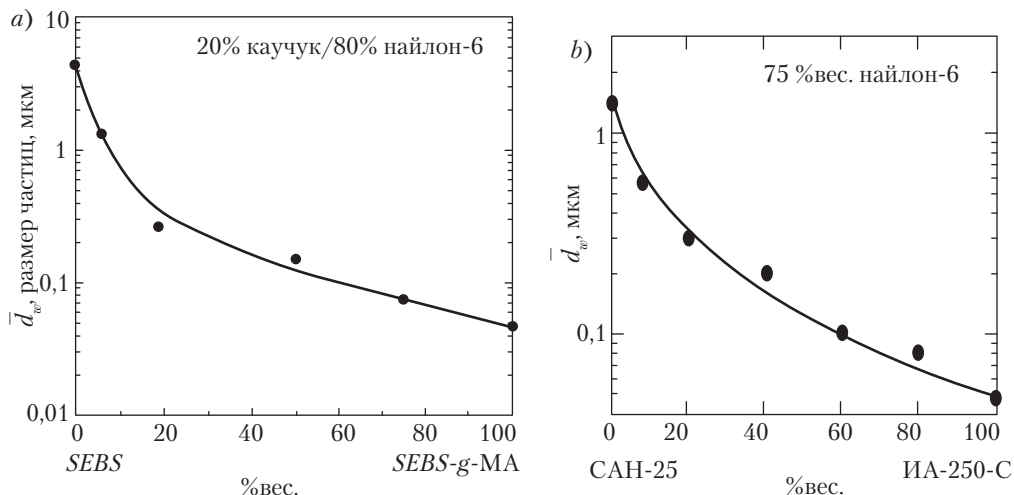


Рис. 17.5. Средневесовой размер частиц дисперсной фазы для смесей: *a* — SEBS и SEBS-g-MA (2 %вес. МА); *b* — бутадиен-акрилового сополимера (САН с 25 %вес. АН) и имидизированный акриловый полимер с ангидридными функциональными группами в матрице нейлона-6 [18, 28]

## В. Роль стерической стабилизации

Образование блок- или привитых сополимеров на границах доменов может уменьшить размер частиц дисперсной фазы во время переработки благодаря облегчению распада капель (снижением межфазного натяжения) или подавлением коалесценции (через стерическую стабилизацию); см. главу 16. Имеется множество свидетельств того, что последний эффект намного важнее первого [19, 28, 38, 104] в изменении порядков величин, показанных на рис. 17.3–17.5. Прежде всего, понижение межфазного натяжения, ожидаемое при введении межфазных модификаторов, является намного более умеренным, чем уменьшение размеров частиц [59]. Изменение концентрации дисперсной фазы дает полезный инструмент для оценки относительных ролей распада и коалесценции [19, 105, 106]. Вероятность коалесценции возрастает при увеличении концентрации частиц; таким образом, в отсутствие эффективной стерической стабилизации можно ожидать, что размер частиц будет увеличиваться с ростом концентрации меньшей фазы [95–99]. Типичный пример такого поведения показан на рис. 17.6 для смесей нейлона-6

с нефункциональным материалом *SEBS* [19], описанным выше при обсуждении рис. 17.5, а. С другой стороны, когда в таких смесях используется малеинизированный эластомер *SEBS-g-MA*, размер частиц остается очень небольшим и не зависит от концентрации эластомера, что можно было бы ожидать, только если реакция прививки стабилизировала частицы по отношению к процессу коалесценции.

Рис. 17.7 демонстрирует подход, который предоставляет еще более прямое свидетельство относительной роли процесса коалесценции [67, 104]. Здесь смеси полибутилентерефталата (ПБТ) и САН смешивались в камере смесителя Брабендера при высокой скорости ротора до тех пор, пока фаза САН не достигала постоянного размера частиц; затем при  $t = 0$  скорость ротора уменьшалась. Поскольку скорость распада капель меньше при меньшей скорости вращения ротора, а коалесценция происходит примерно с одинаковой интенсивностью [96], частицы дисперсной фазы увеличиваются со временем, стремясь достичь нового стабильного размера или нового баланса между распадом и коалесценцией. Таким образом, смесь ПБТ–САН на рис. 17.7 демонстрирует типичную нестабильную морфологию. На нижней кривой рис. 17.7 часть САН была замещена компабилизатором (*MGE* – тройной полимер из метилметакрилата, 10% глицидилметакрилата и небольшого количества этилакрилата), то есть материалом, взаиморастворимым с САН, но эпоксидные группы которого реагируют с карбоксильными концевыми группами ПБТ. Эта смешанная дисперсная фаза немного мельче, чем частицы чистого САН при  $t = 0$ , но эти частицы не растут со временем при уменьшении скорости вращения ротора, то есть чистая коалесценция отсутствует. Таким образом, компабилизатор эффективно стабилизировал морфологию, задерживая процесс коалесценции. Подобные результаты сообщались и для других систем [104].

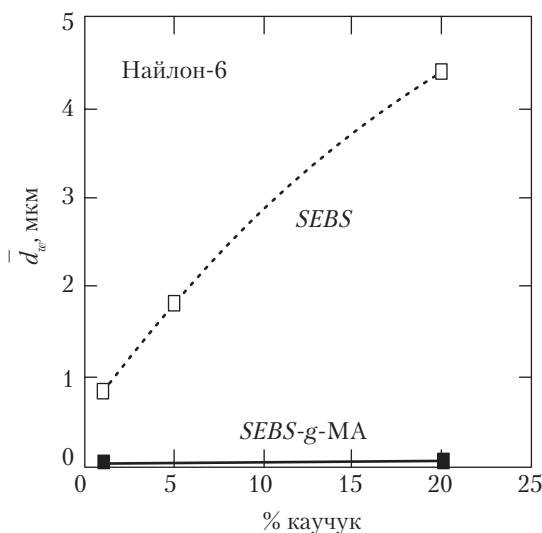


Рис. 17.6. Влияние содержания каучука на средневесовой размер частиц дисперсной фазы каучука для смесей *SEBS* и *SEBS-g-MA* (2 %вес. MA) с нейлоном-6 [19]

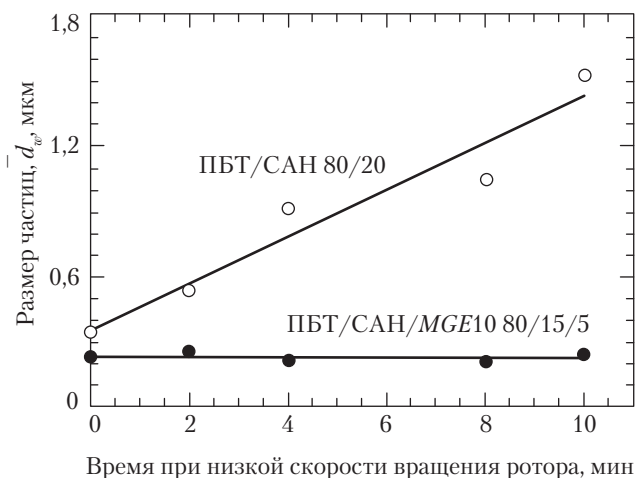


Рис. 17.7. Размер доменов дисперсной фазы смесей ПБТ–САН с компатибилизацией и без таковой, приготовленных в смесителе Брабендера при высокой скорости вращения ротора в зависимости от времени, начиная с момента снижения скорости ротора. MGE10 — тройной полимер из метилметакрилата, 10% глицидилметакрилата и этилакрилата [67]

## Г. Роль конфигурации концевых групп

Во многих случаях реакционная компатибилизация использует реакционноспособные концы цепей, естественно образующиеся при поликонденсации. Число реакционноспособных концевых групп на цепь («функциональность») является важным фактором для формирования морфологии смесей с другими компонентами. Например, некоторые цепи в нейлоне-6,6 (и других полиамидах этого типа) имеют два аминных конца (являются «дифункциональными»), тогда как нейлон-6 обычно имеет только одну аминную группу на цепь [28, 29, 63], хотя существуют материалы из нейлона-6 с более высокой функциональностью [43]. Влияние конфигурации концов (функциональности) на морфологию показано на рис. 17.8. В этом случае смеси SEBS-g-MA с нейлоном-6 и нейлоном-6,6 были приготовлены в одношнековом экструдере при сравнимых условиях [28]. В нейлоне-6 частицы каучука были крайне малы и практически сферическими, тогда как в нейлоне-6,6 домены каучука были намного крупнее и имели более сложную форму; последнее часто указывает на наличие полиамидных включений в каучуковой фазе. Эти сильные различия можно прямо связывать с характером реакций с ангидридами монофункционального нейлона-6 и дифункционального нейлона-6,6 [28, 63].

Как показано на рис. 17.9, монофункциональные цепи легко прививаются на маленизированные частицы каучука одним прикреплением на цепь, тогда как дифункциональные цепи могут образовывать мостики между частицами каучука или петли внутри частицы, то есть создавать эффект сшивания, который затрудняет распад ча-

стицы каучука на более мелкие фрагменты, ведет к захвату полиамидов внутрь частиц каучука [28, 63] и создает сложные морфологии, как показано на рис. 17.8. Аналогичные результаты были получены также на найлоне-6 с аминными концами, сополимерах найлона-6/6,6 и на множестве других дифункциональных полиамидах [19, 29, 43]. Чтобы достичь мелкой дисперсии малеинизированного каучука в дифункциональных полиамидах, таких как найлон-6,6, для эффективного упрочнения необходимо использовать высокую смесительную способность вращающихся в одном направлении шнеков в двухшнековом экструдере [20], при том что тонкое диспергирование в монофункциональных полиамидах возможно в одношнековом экструдере.

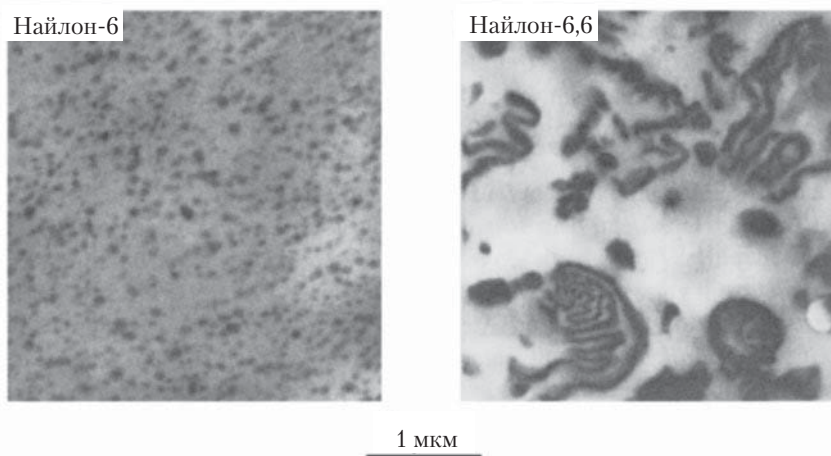


Рис. 17.8. Просвечивающие электронные микрофотографии смесей 20% *SEBS-g-MA* (2 %вес. МА) в матрицах из найлона-6 и найлона-6,6, приготовленных в одношнековом экструдере. Каучуковая фаза окрашена  $\text{RuO}_4$  в темный цвет

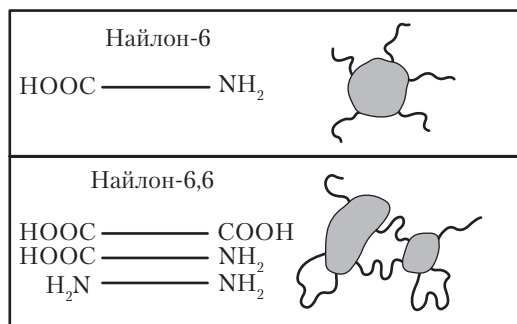


Рис. 17.9. Конфигурация концевых групп полиамида влияет на способ прививки к малеинизированной полимерной фазе. Некоторые из цепей найлона-6,6 имеют две аминных группы, что дает две точки прикрепления (эффект сшивания), тогда как найлон-6 с одним амином на цепь дает единственное прикрепление

Подобные морфологические эффекты наблюдались в смесях АБС с монофункциональными и дифункциональными полиамидами [20]. Кудва с сотр. [106] показали, что реакционноспособные компатилизаторы на основе эпоксидных групп, в отличие от ангидридов, не столь эффективны для смесей нейлон-6–АБС, потому что как аминная, так и кислотная концевые группы реагируют с эпоксидным кольцом. Таким образом, в этом случае нейлон 6 является дифункциональным по отношению к реакции с эпоксидными группами, и хорошая дисперсия доменов АБС трудно достижима. Этот принцип жестко ограничивает эффективность многих схем реакционной компатибилизации, например, для полиэфиров.

## Д. Молекулярный вес и реологические эффекты

Как упоминалось выше, в ряде работ изучалось влияние реологических свойств на размер частиц дисперсной фазы в различных системах. Ошински с сотр. [44] исследовали влияние молекулярного веса полиамида на морфологию смесей нейлона-6 с малеинизированными эластомерами. На рис. 17.10, *a* показано уменьшение средневесового размера частиц каучука при увеличении молекулярного веса нейлона-6 для каждого из трех эластомеров *SEBS-g-MA* с различной степенью маленинизирования; при этом при больших уровнях  $M_n$  наблюдается плато. Эти данные вместе с данными по немалеинизированному *SEBS* перестроены на рис. 17.10, *b* с использованием уравнения (17.1) в модифицированном виде:

$$\beta \bar{d}_w T_{\text{нейлон-6}} = F(T_{\text{каучук}}/T_{\text{нейлон-6}}). \quad (17.2)$$

где  $\bar{d}_w$  — средневесовой размер частиц каучука;  $T_{\text{каучук}}$  и  $T_{\text{нейлон-6}}$  — величины момента вращения в смесителе Брабендера для фаз чистого каучука и нейлона-6, соответственно;  $\beta$  — коэффициент смещения, учитывающий эффективную интенсивность смешения экструдера, межфазного натяжения в смесевой системе в прореагировавшем состоянии, увеличение напряжения вследствие прививки и факторы, связанные со скоростью коалесценции.

Обобщенная кривая на рис. 17.10, *c* была построена путем задания коэффициента смещения, необходимого для достижения вертикального наложения кривых. Эта процедура ведет к достаточно хорошей корреляции данных, предполагающей унифицированное воздействие на размер частиц каучука, который может зависеть от многих химических и физических факторов. Очевидно, что вблизи равенства единице отношения вязкостей минимум, существование которого предполагал Ву [100], отсутствует даже для немалеинизированного каучука *SEBS*.

Эффекты, о которых говорилось выше, включают характеристики реакций и реологические характеристики чистых компонентов. Реакция прививки последовательно увеличивает вязкость расплава смеси нейлона-6 и малеинизированного эластомера. При увеличении молекулярного веса матрицы из нейлона-6 число аминных концевых групп, доступных для реакции, снижается. На рис. 17.10, *d* показано содержание аминных групп до и после смешения с *SEBS-g-MA*, содержа-

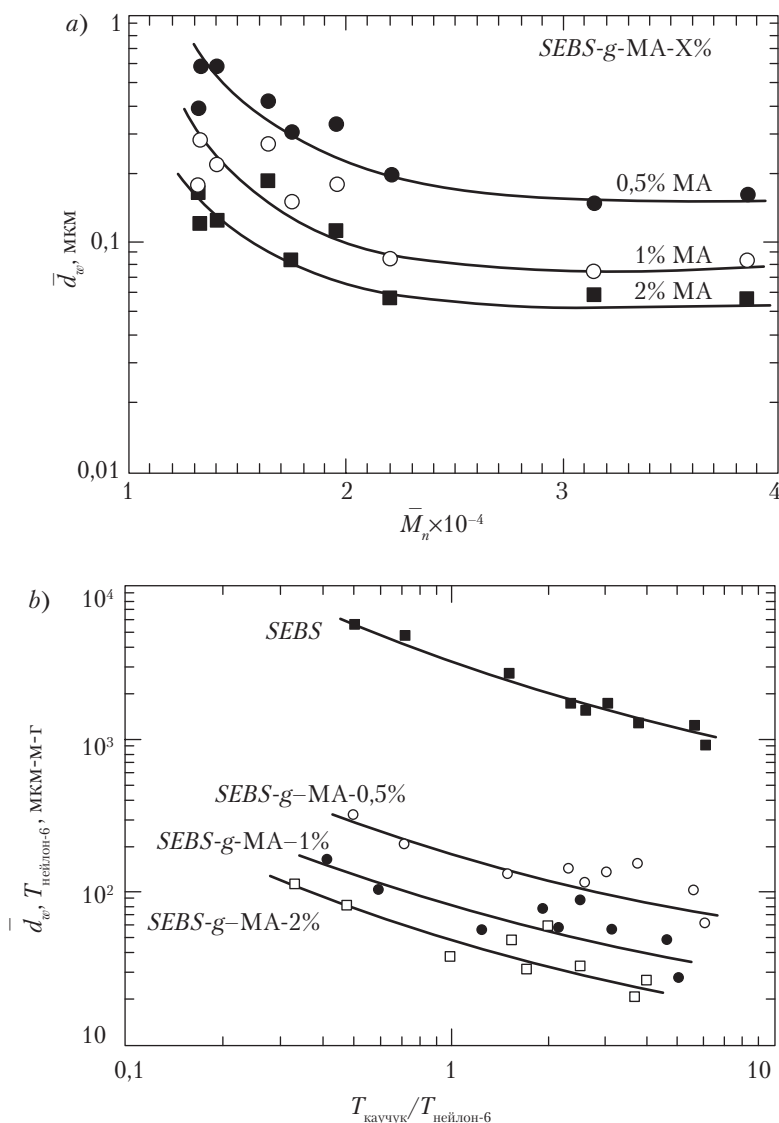


Рис. 17.10. Смеси нейлона-6 (80%) различного молекулярного веса с эластомерами SEBS-g-MA (20%), маленизированными в различной степени: *a* — средневесовой размер частицы каучука в зависимости от молекулярного веса нейлона-6; *b* — данные из (*a*), перестроенные в выражениях вязкости (характеризуемой крутящим моментом смесителя Брабендера) чистых компонентов по уравнению (17.1); *c* — обобщенная кривая построена путем вертикального смещения данных (*b*) со множителем 3; *d* — содержание аминных концевых групп до и после смешения SEBS-g-MA (2 %вес. MA) в зависимости от обратного молекулярного веса нейлона-6 [44].

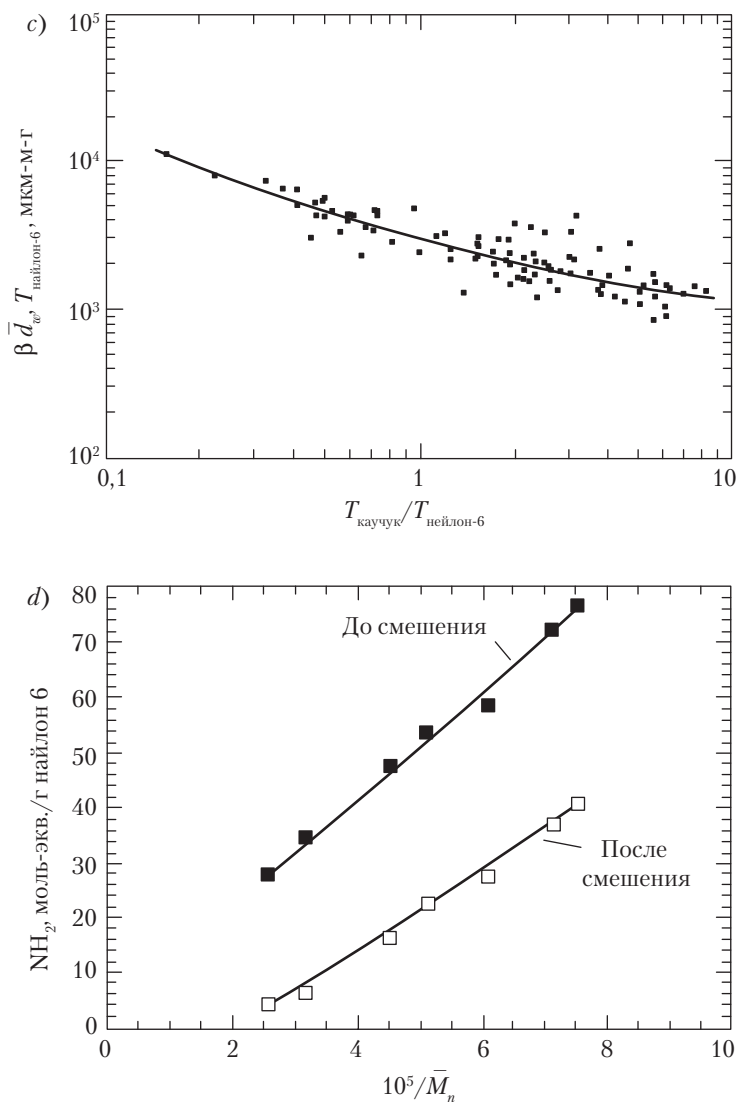


Рис. 17.10, окончание

щим 2% МА, по данным титриметрического анализа [44]. Для этих смесей имеется примерно 47 моль-экв. малеинового ангидрида на грамм нейлона-6; таким образом, имеется избыток аминных концевых групп для нейлона-6 с низким  $\bar{M}_n$  и избыток ангидридных групп для нейлона-6 с высоким  $\bar{M}_n$ . Для нейлона-6 с низким  $\bar{M}_n$  примерно 50% аминных групп реагируют с образованием привитых полимеров, тогда как свыше 80% аминных групп нейлона-6 с высоким  $\bar{M}_n$  реагирует с образованием привитых полимеров.



## Е. Роль физических взаимодействий

Как говорилось выше, в промышленных композициях используется множество способов для внедрения прекурсоров компабиллизаторов в одну из фаз, которые могут реагировать с функциональными группами второй фазы, когда фазы взаимодействуют на границе. В ряде работ по планированию структуры прекурсоров компабиллизаторов рассматриваются типы функциональных групп, определяющих кинетику реакций с другой фазой; число функциональных групп в цепи; способ, которым эти группы вводятся (как привитые, как сомомеры, как концевые группы; см. табл. 17.2); молекулярный вес цепи; уровень взаимной растворимости с фазой, в которую они должны вводиться. Можно ожидать, по крайней мере, три возможные локализации образованного в смесях блок- или привитого сополимера, что проиллюстрировано на рис. 17.11 для системы найлон-6–САН, в которой использовался имидизированный акриловый полимер [18] в качестве прекурсора компабиллизатора. Если имидизированный акриловый полимер полностью взаиморастворим с фазой САН, то можно ожидать, что он будет связан, в первую очередь, внутри фазы САН с ее функциональными группами (А), образующими на межфазной поверхности химические связи с цепями найлона-6, как показано на рис. 17.11, а; можно ожидать, что эта ситуация будет способствовать наиболее эффективному уменьшению доменов САН благодаря уменьшению межфазного натяжения и возрастающей стерической стабилизации. Рис. 17.11, б иллюстрирует ситуацию, в которой функционализированный компабиллизатор присутствует на границе САН благодаря тому, что он имеет некоторое термодинамическое сродство с этой фазой, но его недостаточно для взаимной растворимости с ней. Некоторое уменьшение размера доменов САН можно ожидать по причинам, изложенным выше, однако это решение вряд ли будет эффективным, (рис. 17.11, а). Третья ситуация, показанная на рис. 17.11, с, возникает, когда модификатор еще менее связан с фазой САН и, соответственно, находится в фазе полиамида вдали от межфазной поверхности. Эта ситуация не приводит к усилению границы полиамид–САН и не будет оказывать влияния на морфологию путями, возможными в двух предыдущих случаях; однако образование этих жестко привитых мицеллярных агрегатов будет увеличивать вязкость полиамидной матрицы, которая, в свою очередь, может вести к изменению морфологии смеси. В конкретных случаях комбинации сценариев, показанных на рис. 17.11, могут лучше описать фактическую ситуацию [18].

Межфазные физические взаимодействия определяют размер граничной зоны, доступной для реакции, и, таким образом, они оказывают влияние на конечную морфологию смеси, что было показано при изучении смесей найлона *x*, *y* с *SEBS-g-MA*. На рис. 17.12, а показана взаимосвязь между эффективным диаметром частицы каучука и природой полиамида, выраженной через содержание углеводов в повторяющихся единицах (то есть отношением  $\text{CH}_2/\text{NHCO}$ ). Это график для полиамидов, которые были выбраны таким образом, чтобы вязкость расплава была как можно ближе к вязкости *SEBS-g-MA*. Монофункциональные полиамиды образуют сферические частицы менее 0,1 мкм в диаметре, который мало изменяется в диапазоне

Влияние изменяющегося  
взаимодействия  
между компатибилизатором и САН

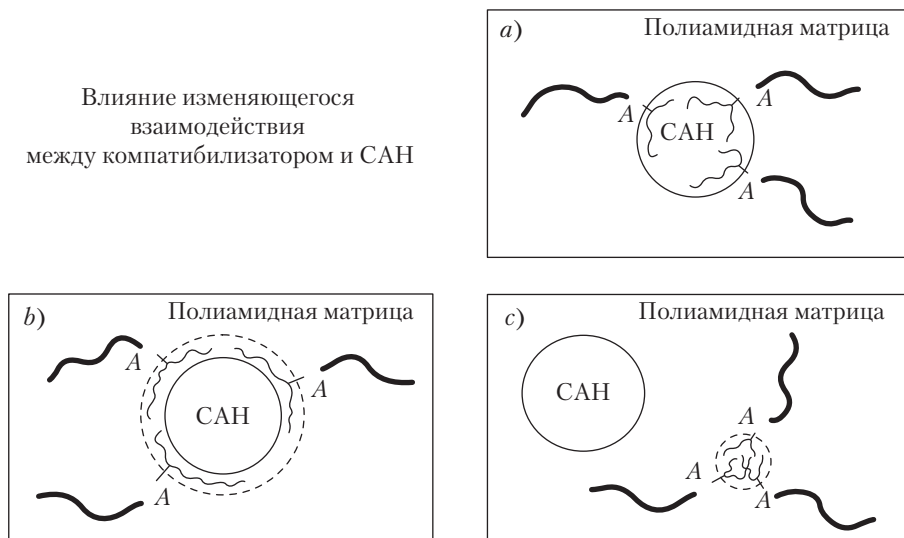


Рис. 17.11. Схематическое представление трех возможных ситуаций для локализации привитых сополимеров по реакции имидизированных акриловых цепей или цепей компатибилизатора (тонкие линии) с нейлоном-6 (толстые линии) в смесях САН–полиамид [18]

изменения  $\text{CH}_2/\text{NHCO}$ , доступном в этом эксперименте, тогда как дифункциональные полиамиды давали более крупные частицы сложной формы, размер которых монотонно уменьшался по мере увеличения отношения  $\text{CH}_2/\text{NHCO}$ . При больших отношениях  $\text{CH}_2/\text{NHCO}$  различие размеров частиц при использовании монофункциональных либо дифункциональных полиамидов почти исчезает. Однако частицы каучука в нейлоне-12,12 имеют более сложную форму, чем в нейлоне-12 с монофункциональными полиамидами [19]. Уменьшение размера частиц при увеличении отношения  $\text{CH}_2/\text{NHCO}$  было связано с благоприятными физическими взаимодействиями между блоком этиленбутен в каучуке и полиамидной фазой [19], тогда как различия в размере и форме частиц для нейлона  $x$  и нейлона  $x, y$  (при фиксированном отношении  $\text{CH}_2/\text{NHCO}$ ) связаны с химическим влиянием конфигурации аминных концевых групп полиамида. На рис. 17.12, *b* показано изменение измеренной степени завершенности реакции аминных групп и рассчитанные величины толщин межфазного слоя в этих смесях. Ясно видно, что степень завершенности реакции возрастает при изменении углеводородного характера полиамида (то есть возрастания отношения  $\text{CH}_2/\text{NHCO}$ ), и этот рост может быть отнесен к увеличению толщины межфазного слоя, рассчитанной по теории Гельфанда (см. главу 3), поскольку увеличение толщины слоя расширяет зону течения реакции [107].

О другом следствии физических взаимодействий в тройных смесях нейлона-6, полипропилена (ПП) и маленизированного полипропилена (ПП-*g*-МА) говорилось выше. Было найдено, что взаиморастворимые смеси ПП и ПП-*g*-МА произ-

водят единственную популяцию мелкодисперсных частиц, тогда как взаимонерастворимые смеси ПП и ПП-*g*-МА проявляют бимодальное распределение частиц по размерам.

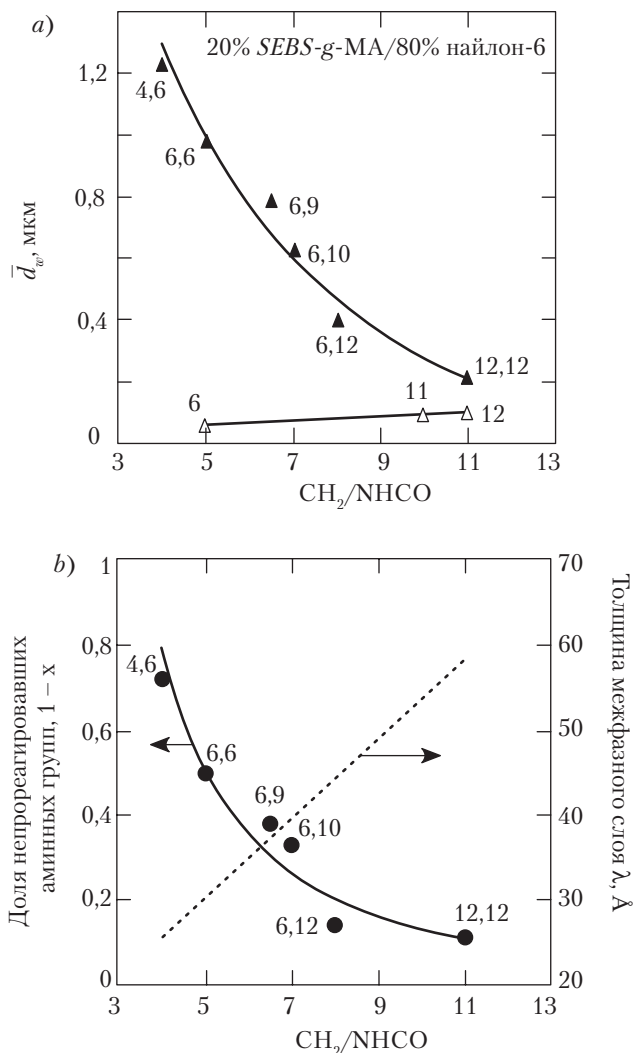


Рис. 17.12. Смеси 20% *SEBS-g-MA* (2 %вес. МА) и 80% различных полиамидов, полученных в одношнековом экструдере: *a* — средневесовой размер частиц каучука; *b* — степень завершенности реакции для смесей на основе *наилон-6* и оценки толщины межфазного слоя как функции отношения метиленовых и аминных групп в повторяющейся единице полиамида. Полиамиды подбирались таким образом, чтобы вязкость расплава была такой же, как у каучука [107]

## Ж. Временная эволюция морфологии

В нескольких работах было показано, как морфология полимерных смесей эволюционирует со временем в закрытых смесителях и вдоль экструдера [108–112]. Однако лишь в небольшой части этих исследований объектами служили системы, подвергнутые реакционной компатибилизации. Нишио с сотр. [112] приводили данные об эволюции морфологии и образовании сополимера для бинарных смесей найлона-6 и малеинизированного полипропилена вдоль камеры двухшнекового экструдера. На рис. 17.13 представлены типичные результаты этого исследования, которые показывают уменьшение среднечисленного диаметра частиц ПП и увеличение содержания сополимера вдоль цилиндра 30-мм двухшнекового экструдера с четырьмя пробоотборными отверстиями. Как размер частиц, так и содержание сополимера быстро достигают постоянного уровня в данной системе (на месте отбора проб 2). Нишио с сотр. отмечали, что размер частиц дисперсной фазы уменьшался с увеличением содержания сополимера; кроме того, конечный уровень сополимера зависел от начального уровня малеинизирования фазы полипропилена. Сано с сотр. [111] исследовали эволюцию морфологии вдоль двухшнекового экструдера с однонаправленным вращением шнеков в зацеплении для промышленно-значимой смеси 50/50 нейлон-6–ПФО в присутствии 1% МА в качестве компатилизатора. Стирольный блок-сополимер (11% по весу) добавлялся для улучшения ударопрочности. Морфология изменялась сложным образом, с обращением фаз в промежуточном положении вдоль экструдера. Фаза ПФО со стирольным блок-сополимером, диспергированным в ней первоначально, образовала матрицу; за этим процессом следовало образование сонеprерывной структуры, с которой, в конечном счете, происходит обращение фаз и нейлон-6 становится непрерывной фазой.

Мажумдар с сотр. [42] с помощью метода просвечивающей электронной микроскопии сравнили развитие фазовой морфологии в нескольких нереакционноспособных и реакционноспособных смесях найлона-6 по длине двухшнекового экструдера с однонаправленным врезанием шнеков. Значительные различия наблюдались при сравнении бинарных смесей нейлон-6–САН и смесей, компатилизированных с помощью имидизированного (ИА) акрилового полимера. Монотонное уменьшение размера частиц дисперсной фазы имело место как вдоль шнека, так и при увеличении скорости шнека для нереакционноспособных смесей; однако для тройных смесей нейлон-6–САН–ИА резкое уменьшение размера частиц дисперсной фазы наблюдалось в начальной зоне шнека сразу же после плавления гранул; затем, на последних стадиях, происходил некоторый рост размера частиц дисперсной фазы (вызванный коалесценцией) [42]. Степень и проявление коалесценции после достижения минимального размера частиц в реакционноспособных смесях оказалось сильно зависящим от скорости и конфигурации шнека. На рис. 17.14 показано изменение среднего размера доменов дисперсной фазы по длине шнека при его фиксированной скорости для четырех различных конфигураций шнеков (от *A* до *D*). Степень коалесценции в этой системе непосредственно связана с интенсивностью смешения за пределами первой зоны экструдера (зоны плавления). Наименьший размер частиц на выходе экструдера получался либо при замене второй смеситель-

ной зоны, либо перемещающими элементами (конфигурация *B*), либо установкой второго набора смесительных элементов с нейтральной конфигурацией (конфигурация *D*), снижая таким образом интенсивность смешения вне зоны плавления. Важный вывод из этих экспериментов заключается в том, что интенсивное смешение за пределами некоторой области может быть неблагоприятным.

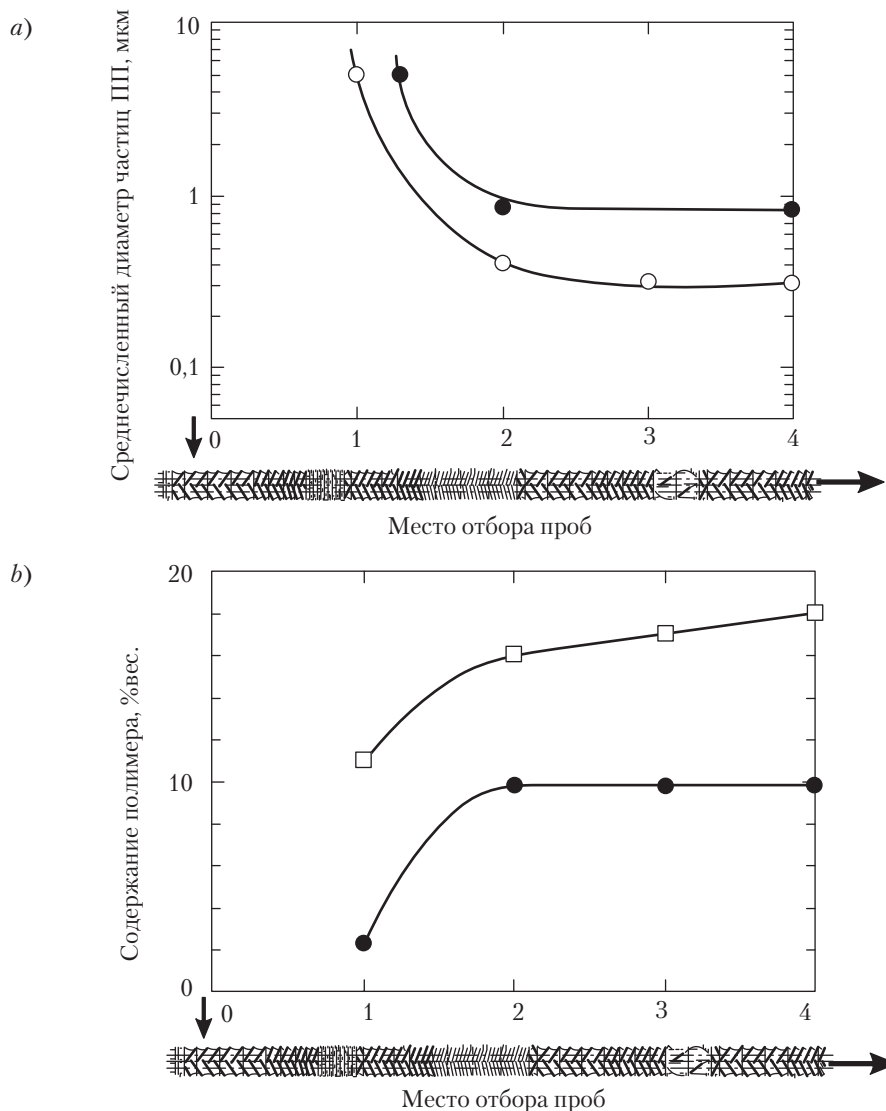


Рис. 17.13. *a* — Изменение размера частиц; *b*) эволюция содержания сополимера по длине двухшнекового экструдера для смесей нейлона-6 с малеинизированным полипропиленом. Содержание МА в ПП-*g*-МА: (●) 0,03%, (○) 0,11% и (□) 0,14% [112]

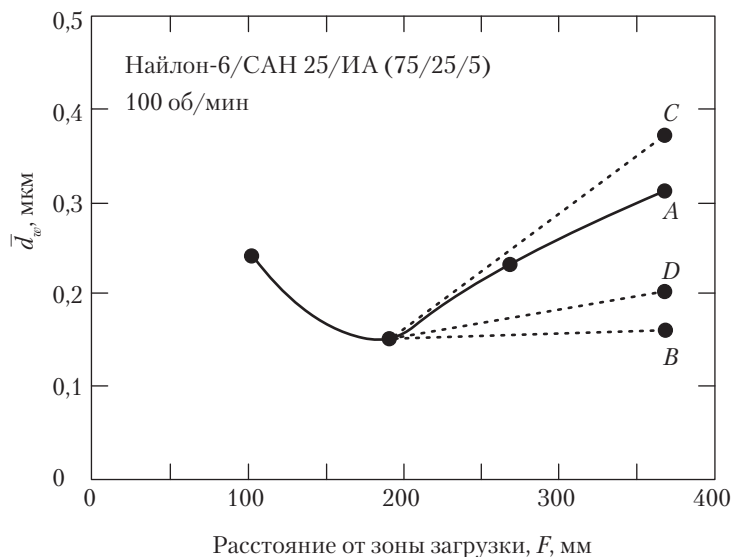


Рис. 17.14. Размер частиц дисперсной фазы в зависимости от расстояния от зоны загрузки створчатого двухшнекового экструдера в смесях найлона-6 и САН, компатибилизированным имидизированным акриловым полимером при четырех различных конфигурациях шнека. Химический анализ показывает высокие уровни образования привитого сополимера вдоль экструдера даже в случаях значительной коалесценции частиц за пределами примерно 200 мм от входа шнека [42]

#### IV. Промышленно-значимые смеси: зависимость «структура–свойства»

Как было показано выше, реакционную компатибилизацию можно использовать для более точного регулирования морфологии в многофазных полимерных смесях в диапазоне, который недостижим при применении простых процедур физического смешения — прежде всего, за счет подавления коалесценции. Обширная литература свидетельствует, что имеются взаимосвязи между механическими свойствами (в особенности, ударной вязкостью) и морфологией, и часто размером частиц в этих смесях; см. главы 21 и 25. Блок- или привитые сополимеры, образованные на межфазной границе, увеличивают межфазную адгезию, предотвращая разрыв в дефектных точках между фазами; см. главу 23. Относительное значение усиления межфазной границы, в отличие от управления морфологией, не понято однозначно; однако опыт позволяет утверждать, что морфология является более важным фактором. Обсуждение, представленное в этом разделе, представляет попытку проиллюстриро-

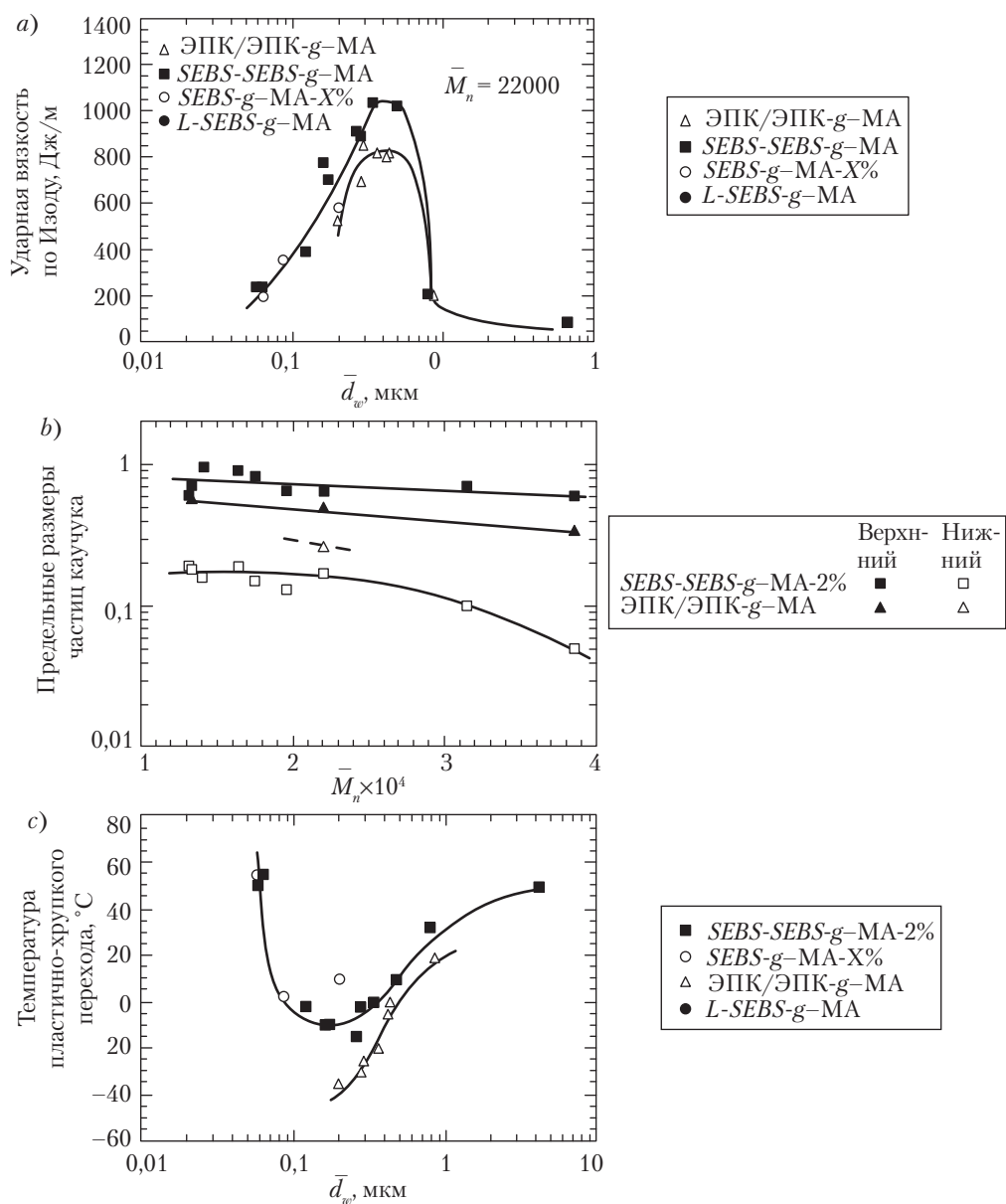


Рис. 17.15. Прочностные свойства смесей из 80% нейлона-6 и 20% различных малеинизированных эластомеров по данным испытания по Изоду: *a* — ударная вязкость в зависимости от размера частиц каучука для нейлона-6 с  $\bar{M}_n = 22\,000$ ; *b* — предельные размеры частиц каучука для двух эластомеров для получения сверхпрочных смесей в зависимости от молекулярного веса нейлона-6; *c* — температуры пластично-хрупкого перехода для смесей с нейлоном-6 с  $\bar{M}_n = 22\,000$  [44]

вать значение регулирования морфологии на примере ряда смесей с акцентом на характеристики пластической прочности.

## А. Полиамиды, упрочненные каучуком

Пространственные патенты Эпштейна [33], в которых описываются смеси полиамидов с функционализированными эластомерами, вымостили дорогу для появления многих промышленно-успешных «сверхпрочных» продуктов из нейлона. Исследования этих материалов широко представлены в литературе, причем наибольшее внимание уделялось взаимосвязи между характеристиками разрушения и морфологией смеси [21, 22, 28, 44]. В ранних работах было показано, что сверхпрочные (ударная прочность по Изоду  $> 800$  Дж/м) смеси получаются, когда частицы каучуковой фазы меньше, чем минимальное значение  $\sim 1$  мкм. Ву [113] предположил, что фундаментальный параметр — это межчастичное расстояние, но не размер частиц сам по себе. Безусловно, это ценная и полезная концепция, но она имеет некоторые внутренние противоречия и не разрешает все трудности. При фиксированном содержании каучука очевидно, что ударопрочность зависит от размера и природы частиц каучука. На рис. 17.15, *a* видно, что смеси нейлона-6 могут быть сверхпрочными при комнатной температуре, если частицы каучука попадают в оптимальный диапазон размеров; ударная вязкость смесей резко падает, когда частицы становятся крупнее, чем предельный верхний размер или меньше, чем предельный нижний размер [28, 44]. Эти предельные размеры для двух типов каучука показаны на рис. 17.15, *b* в зависимости от молекулярного веса нейлона-6 [44]; диапазон размеров для сверхпрочных смесей расширяется при увеличении молекулярного веса матрицы. Температуры пластично-хрупкого перехода, как правило, тем ниже, чем меньше частицы, но они могут резко возрасти для мельчайших частиц [63, 44]; это видно на рис. 17.15, *c*. Эластомеры на основе ЭПК имеют лучшую низкотемпературную пластичность, чем эластомеры на основе *SEBS* [44], что связано с меньшим модулем ЭПК в данной температурной области. В литературе описано также упрочнение других полиамидов с помощью малеинизированных эластомеров [19].

Наиболее распространенная интерпретация упрочнения псевдопластичных материалов типа полиамидов предполагает кавитацию частиц каучука в качестве спускового крючка, который сбрасывает трехосное напряжение перед растущей трещиной с последующей сдвиговой пластичностью матрицы и диссипацией значительной энергии в процессе разрушения [38, 114]. Верхний предел размера частиц, очевидно, определяет критическую толщину прослоек матрицы, которая допускает распространение условия сдвиговой пластичности через материал при возникновении кавитации [113]. Ряд авторов предполагали, что самые мелкие частицы не способны к кавитации [21, 22, 44], и это объясняет нижнюю границу размера частиц. Аргон с сотр. [115], однако, утверждали, что упрочнение в таких системах связано с изменениями в кристаллической ориентации полиамида вблизи частицы каучука; безусловно, кристаллическая текстура должна играть определенную роль в механическом поведении всех полукристаллических полимеров.



## Б. Смеси полиамид–полипропилен

Смеси полиамидов с полипропиленом обеспечивают меньшую сорбцию воды и лучшую размерную стабильность при более низкой стоимости, чем чистый полиамид. Бинарные смеси нейлона-6 и полипропилена — относительно хрупкие, причем независимо на прочности границ и морфологии, поскольку ни один компонент не является прочным сам по себе [38]; таким образом, в целях упрочнения должна добавляться каучуковая фаза. На рис. 17.16 можно видеть значительное улучшение ударной вязкости по Изоду при комнатной температуре для смесей нейлон-6–ПП, содержащей 20% либо *SEBS-g-MA*, либо ЭПК-*g-MA* (при приблизительно 1% МА) [28]. Гонсалес с сотр. показали, что эти маленизированные эластомеры служат компабилизаторами в дополнение к своей роли модификаторов ударной вязкости [38]. Применение некоторых ПП-*g-MA* предоставляет еще одно средство управления морфологией и свойствами материала. Для достижения высокой ударной вязкости необходимо подбирать составы и реологические характеристики таким образом, чтобы полиамид был более непрерывной фазой, чем полипропилен. ЭПК-*g-MA* дает смеси с более низкими температурами пластично-хрупкого перехода по сравнению со смесями, основанными на каучуках *SEBS-g-MA* — по-видимому, из-за более низкого модуля упругости материалов ЭПК-*g-MA* при низких температурах.

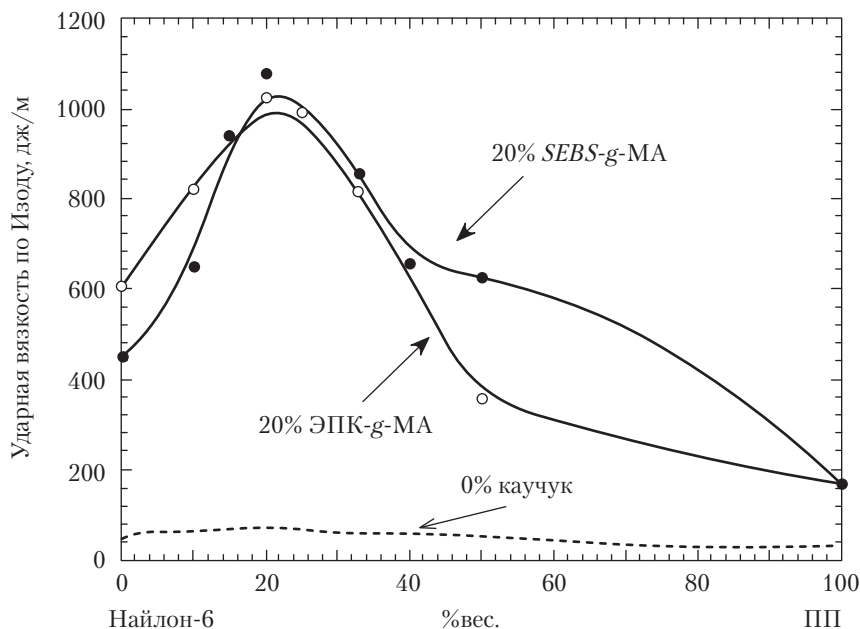


Рис. 17.16. Ударная вязкость по Изоду при комнатной температуре для смесей нейлон-6–полипропилен с маленизированными эластомерами, которые действуют как упрочняющие добавки и одновременно компабилизаторы. Пунктирная кривая относится к немодифицированным бинарным смесям [38].

## В. Смеси полиамид–АБС

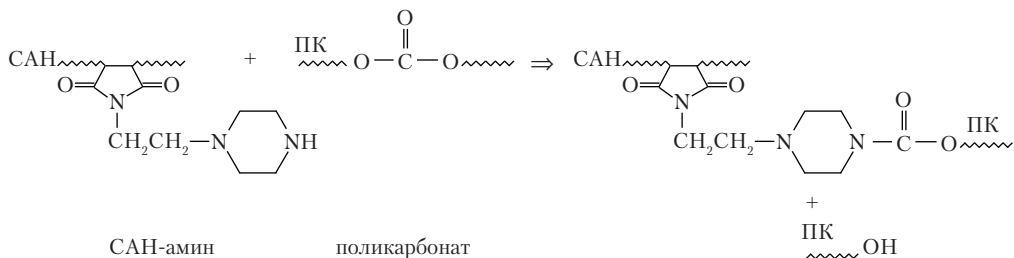
Смеси полиамида с материалами АБС стали промышленно-значимыми ввиду относительно низкой стоимости АБС и его вклада в размерную стабильность смесей, а также простоту его производства, качество поверхности отливок и хорошую ударную вязкость. В литературе описаны различные пути компатибилизации для формирования оптимальной фазовой морфологии и свойств таких смесей [103, 116]. Предпочтительная схема компатибилизации включает использование функционального полимера (наиболее часто это ангидридные группы), который взаиморастворим с фазой САН в составе АБС, и который реагирует с концевыми группами полиамида с образованием привитого сополимера. В литературе описаны тройные полимеры из стирола, акрилонитрила и малеинового ангидрида, а также некоторые имидизированные акриловые полимеры, отвечающие этим критериям. На рис. 17.17 сравнивается морфология не подвергавшихся и подвергнутых компатибилизации смесей *найлон-6*–АБС; фаза полиамида окрашена темным цветом с помощью фосфорновольфрамовой кислоты. Домены АБС в несовместимой смеси крупные и почти сонепрерывные с *наилоном-6*. Домены АБС намного мельче в компатибилизированной смеси, и они содержат относительно мало частиц каучука. Последняя смесь является сверхпрочной [103] благодаря интенсивному пластическому сдвигу полиамидной матрицы, запускаемому кавитацией частиц каучука в фазе АБС, тогда как несовместимая смесь — хрупкая, и при прикладывании напряжения в ней происходит интенсивное разрушение связей на межфазной границе *найлон-6*–АБС [114].

Чтобы получить промышленно-значимые смеси с хорошей низкотемпературной ударной вязкостью, свойства всех компонентов должны быть тщательно проработаны. Размер частиц каучука, отношение прививки и содержание каучука в АБС играют особую роль; состав и функциональность модификаторов должны быть оптимизированы. Чтобы получить оптимальное упрочнение, следует добиваться максимального совпадения вязкостей полиамид и АБС [103]. Конфигурация концевых групп полиамида (монофункциональные или дифункциональные цепи) оказывает существенное влияние на морфологию и, таким образом, на механические свойства этих смесей. Весьма трудно достичь эффективного диспергирования фазы АБС в полиамидах с высоким уровнем дифункциональности, даже используя двухшнековые экструдеры с вращением в одном направлении и с полным зацеплением [20, 103]. Улучшенная ударная вязкость может быть получена путем увеличения собственной пластичности фазы полиамида за счет уменьшения ее кристалличности (например, используя сополимеры *наилона-6* и *наилона-6,6*), или обеспечивая высокое отношение  $\text{CH}_2/\text{NHCO}$  в повторяющейся единице полиамида [103].

## Г. Смеси поликарбонат–АБС

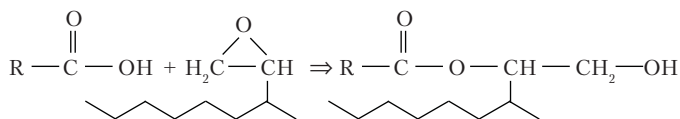
Смеси поликарбоната (ПК) со смолами АБС (как полученных в массе, так и в эмульсии) являются очень важными промышленными материалами по нескольким причинам; например, добавление АБС улучшает обрабатываемость и ударную вязкость толстых деталей или деталей с острыми надрезами (при условиях плоской

деформации). Благодаря благоприятному термодинамическому взаимодействию между ПК и матрицей САН в составе АБС (см. главу 3) в промышленные изделия не вносится компабилизатор. Однако морфология этих смесей нестабильна, а размеры доменов АБС укрупняются на определенных стадиях переработки, что ведет к ухудшению свойств. Уайлдс с сотр. [104, 117] описали схему реакционной компабилизации, стабилизирующей морфологию посредством образования сополимера САН-*g*-ПК при смешении ПК с функционализированным амином САН (по реакции 1-(2-аминоэтил)пиперазина с тройным полимером из стирола, акрилонитрила и малеинового ангидрида); см. следующую схему:



#### Д. Смеси полибутилентерефталат–АБС

Полибутилентерефталат (ПБТ) является инженерным термопластом, полезным по нескольким причинам, включая хорошие свойства по растяжению, стойкости к истиранию и химической стойкости. Однако образцы ПБТ с надрезом разрушаются при ударных испытаниях по хрупкому механизму. Использовались несколько подходов к упрочнению ПБТ, включая смешение с высокомолекулярным каучуком и применение эмульсионных смол АБС. Сверхпрочные смеси ПБТ можно составлять в узком технологическом диапазоне, однако при использовании реакционной компатибилизации он может быть расширен, и низкотемпературная ударная вязкость улучшена. Одна из таких схем включает добавление МГЭ — тройного полимера из метилметакрилата (для взаимной растворимости с САН), глицидилметакрилата (для реакционной функциональности) и этилакрилата (для стабилизации метакрилового скелета против деполяризации) [67]. Карбонильные группы ПБТ реагируют с эпоксиединицами с образованием привитого сополимера МГЭ-*g*-ПБТ:



который стабилизирует морфологию смеси (рис. 17.17) и улучшает низкотемпературную ударную вязкость. В этой схеме не используются реакции прививки [72].

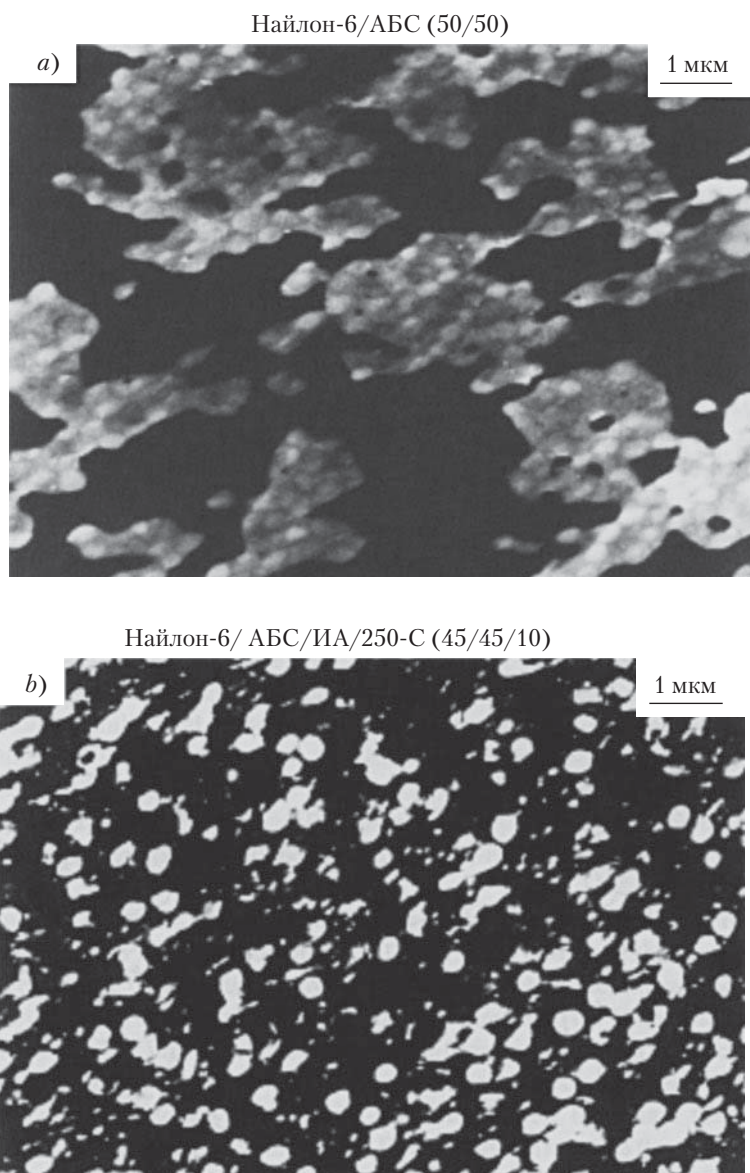


Рис. 17.17. Электронные микрофотографии пропускания смесей, содержащих равные доли нейлона-6 и высокомолекулярного каучука, и эмульсионный материал АБС: *a* — смесь не содержит компатилизатор, имеет крупные домены АБС и обладает хрупкими свойствами; *b* — смесь содержит 10% имидизированного акрилового полимера для обеспечения совместимости, имеет намного более мелкие домены АБС и обладает сверхпрочностью. Фаза нейлона-6 окрашена в темный свет с помощью фосфорновольфрамовой кислоты [114]

## **Е. Реакционные эластификаторы типа «сердцевина–оболочка»**

Модификаторы «сердцевина–оболочка», создаваемые посредством эмульсионной полимеризации (см. главу 24), предоставляют возможность независимого регулирования размера частиц, но они требуют применения определенных средств для достижения адгезии между матрицей и частицами и равномерного диспергирования частиц. Как правило, сердцевина состоит из сшитого бутадиенового или н-бутилакрилатного каучука, тогда как оболочка состоит из привитых цепей, взаимодействующих физически или химически с матрицей. В то время как для химического связывания нет необходимости для множества разнообразных систем, упрочненных с помощью модификаторов типа сердцевина–оболочка, упрочнение полиамидов, по-видимому, требует этих сильных взаимодействий. С этой целью были разработаны модификаторы сердцевина–оболочка с реакционноспособными группами на оболочке. Рис. 17.18 показывает два химических подхода к достижению химической связи оболочки с матрицей. В первом подходе оболочка содержит группы, способные реагировать с полимером-матрицей (химически они встраиваются на конечной стадии эмульсионной полимеризации) [118]. Второй подход включает добавление полимера, взаимно растворимого с цепями оболочки и имеющего химические группы, способные реагировать с матрицей. Соответственно межфазное взаимодействие между частицами типа сердцевина–оболочка и полиамидной матрицей может быть достигнуто посредством внедрения полимера, взаиморастворимого с ПММА и способного реагировать с концевыми группами полиамида. Для этой цели подходят несколько стирольных сополимеров или тройных полимеров с кислотными или ангидрид–содержащими мономерами [34, 35]. Этот подход может быть распространен на полиэфир и другие полимеры с подходящими химическими группами.

Лу с сотр. [34, 35] продемонстрировали справедливость аддитивной концепции, используя смеси нейлона-6 с модификатором ударопрочности типа сердцевина–оболочка и функционализированные стирольные компатибилизаторы, а именно, стирольные сополимеры с малеиновым ангидридом (СМА) и акриловой кислотой (САК). Было получено, что САК не столь эффективен, как СМА — очевидно потому, что группы карбоновой кислоты не реагируют во время переработки с полиамидами с той же эффективностью, как ангидриды. Составы сверхпрочного полиамида с хорошей низкотемпературной ударной вязкостью были найдены [34, 35, 118] в соответствии с обеими концепциями, проиллюстрированными на рис. 17.18.

## **Ж. Смеси полифениленоксид–полиамид**

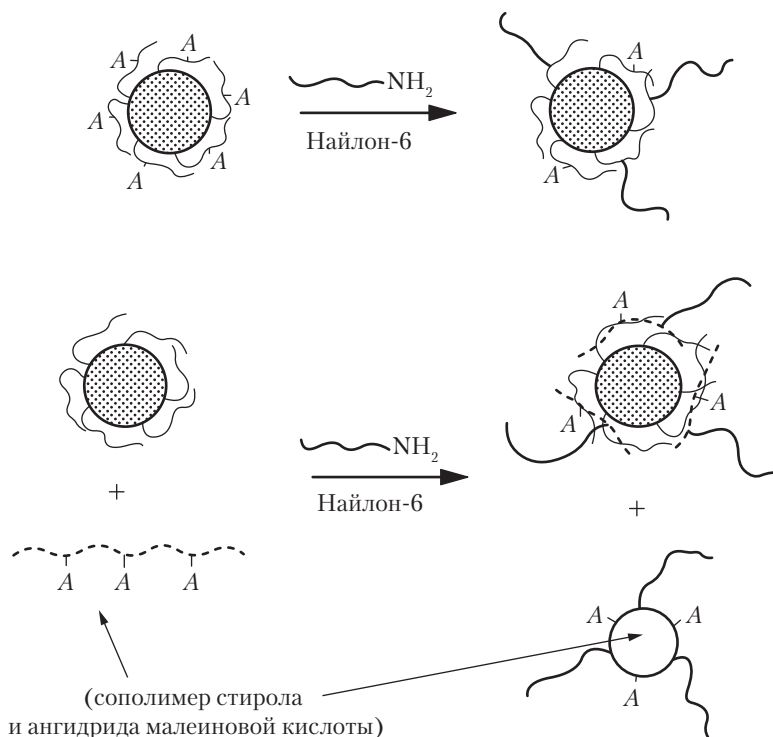
Полифениленоксид является единственным полимером, имеющим ряд особых преимуществ, например, высокую жесткость и высокую температуру стеклования — следовательно хорошую теплостойкость и размерную стабильность (см. главу 29) — в сочетании с отличными электрическими свойствами; однако он имеет слабую химическую стойкость и плохо поддается переработке. С другой стороны, полиамиды

хорошо обрабатываются и имеют высокую химическую стойкость, но плохую размерную стабильность и легко поглощают воду. Реакционно-компабилизированные смеси полиамида и ПФО [82, 101, 119–121] нашли применение в автомобильной и электронной промышленности, где требования к теплостойкости и размерной стабильности весьма высоки. Смеси полиамид–ПФО обычно упрочнялись путем введения эластомерных блок-сополимеров, таких как *SB*, *SBS*, *SEBS*, *SEP* и *SIS* в фазу ПФО [122].

В патентной литературе обсуждались различные пути реакционной компатибилизации смесей ПФО–полиамид [101, 119–131]. Большинство этих методов включают прививку функциональной группы (малеиновый ангидрид, фумаровая, лимонная и таконовая кислоты и т. д.) на цепь ПФО, которая должна реагировать с аминными концевыми группами полиамида. Введение прекурсора компабилизатора, взаиморастворимого в фазе ПФО и вступающего в реакцию с фазой полиамида, также успешно применялось для компатибилизации этой системы [126–128]. Кроме того, было несколько заявок на получение сополимеров полиамид–ПФО *in situ* посредством термического окисления ПФО в отсутствие посторонних компабилизаторов [123]. В большинстве смесей полиамид–ПФО с компатибилизацией, о которых упоминается в литературе, фаза каучука располагается внутри доменов ПФО, хотя в патентной литературе имеется несколько примеров ударопрочной модификации обеих непрерывных фаз [124, 125].

Рис. 17.19 демонстрирует ударную вязкость сплавов полиамид–ПФО, компабилизированных малеиновым ангидридом [101]. Можно видеть пластично-хрупкий переход при критическом размере частиц дисперсной фазы, который, по-видимому, зависит от молекулярного веса фазы ПФО; размер частиц, необходимый для упрочнения, уменьшается при снижении молекулярного веса ПФО. Эти данные были объяснены Ву [113] влиянием расстояний между частицами. Накаджима и Ицаса [132] демонстрировали важность регулирования размеров частиц дисперсной фазы в ударопрочных смесях найлон-6,6–ПФО для улучшения однородности литых изделий (однородность определялась как отношение ударной вязкости около места впуска (впускного литника) к прочности в центральной части образца при испытании по Изоду). Ударная вязкость была более однородной поперек отлитых деталей, когда большинство частиц дисперсной фазы были диаметром  $< 0,6$  мкм. Эти наблюдения совпадают с данными Флексмана [51] для смесей сверхтвердого полиамида. Кемпбелл с сотр. [82] демонстрировали различие в температурах пластично-хрупкого перехода в смесях полиамид–ПФО (на близких уровнях общего структурирования сополимеров), возникающих при различиях в архитектуре сополимеров, образованных при реакционной компатибилизации (рис. 17.20). В этой серии компатибилизация через формирование привитого сополимера (ПФО-*g*-МА) вела к несколько более низкой температуре пластично-хрупкого перехода в ударопрочных смесях найлон–ПФО, чем через формирование блок-сополимера (концевой ангидрид–ПФО с блокированными концами цепей) при идентичных уровнях сополимера *in situ* (связано 18% ПФО).

Концевые группы цепей полиамида играют важную роль в определении морфологии и механических свойств смесей полиамид–ПФО. Фуджии с сотр. [130]



*Рис. 17.18.* Схематическое представление двух механизмов, которыми модификаторы ударной вязкости эмульсионного происхождения типа сердцевина–оболочка могут быть химически связаны с полиамидной матрицей и диспергированы в ней. На верхней схеме функциональные группы химически связаны с цепями на основе ПММА в оболочке, а на нижней схеме эти группы являются частью добавленного полимера, взаиморастворимого с ПММА — например, сополимера стирол-малеиновый ангидрид (СМА). Группа *A* может реагировать с полиамидом, например, через аминные концевые группы [34, 35]

указывали, что смеси на основе найлона-6 с отношением аминов к карбоксилам менее единицы проявляют плохие свойства; то есть для достижения совместимости в полиамидной фазе должно быть достаточное количество функциональных химических групп. В подобной работе Нишио с сотр. [131] демонстрировали значительное влияние молекулярного веса и отношения  $\text{NH}_2/\text{COOH}$  полиамидной фазы на конечную ударопрочность и пластичность упрочненных каучуком смесей.

### 3. Смесии полифениленоксид–полиэфир

Смесии ПФО с полиэфирами имеют по сравнению со смесями, основанными на полиамидах, преимущество малого поглощения воды, но эти смеси поступают



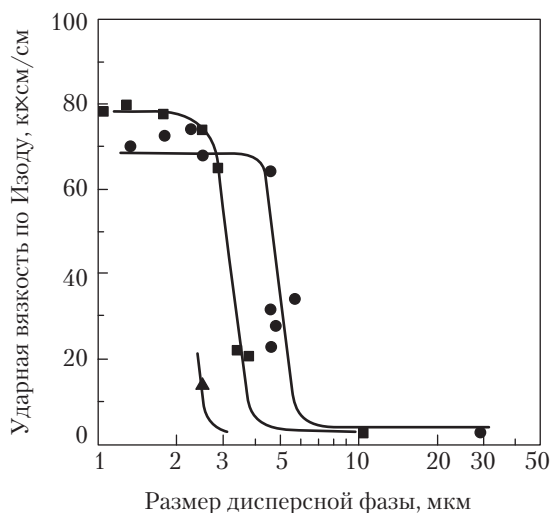


Рис. 17.19. Ударная прочность по Изоду смесей ПФО–SB–наилон-6 (система описана на рис. 17.4) в зависимости от размера частиц дисперсной фазы (ПФО + SB каучук). Температура пластично-хрупкого перехода зависит от  $M_w$  ПФО: (●) 56 000, (■) 37 000, (▲) 21 000 [101]

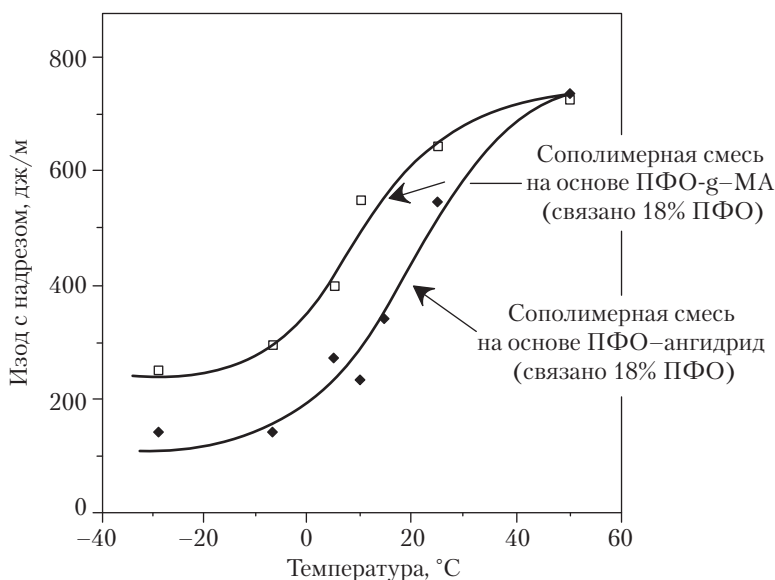


Рис. 17.20. Влияние температуры на ударную вязкость по Изоду смесей 49/41/10 ПФО–наилон-6,6–SEBS, совместимость которых достигалась с помощью привитого сополимера (по реакции нейлона-6,6 с ПФО-g-МА) и блок-сополимера (по реакции нейлона-6,6 с ПФО, имеющим ангидридную группу на конце цепи, в каждом связано 18% ПФО) [82]



на рынок в ограниченном количестве ввиду низкой теплостойкости, присущей этим сплавам; см. главу 29. Однако было сделано несколько попыток добиться компатибилизации смесей ПФО путем реакций с полиэфирами, используя привитый на ПФО глицидилметакрилат, стирольные или полиолефиновые компоненты, реагирующие с концевыми группами полиэфиров [70, 133–136]. Также делались попытки получить компатибилизированную смесь ПФО-полиэфир, используя ПФО-*g*-карбодиимид [69], блокирование концов цепей ПФО эпокситриазинами [135] и фенокисмолы [134], которые принесли определенный успех. Недавно было заявлено об успешной компатибилизации, используя ПФО с привитым ортоэфиром, который имеет высокую реакционную способность по отношению к карбоксильным концевым группам полиэфиров [70].

## И. Смеси полифениленоксид–полифениленсульфид

Смеси ПФО с полифениленсульфидом (ПФС) были заявлены в нескольких патентах как имеющие низкое влагопоглощение, улучшенную пластичность и хорошие химические и термические свойства [137–141]. Эти сплавы нашли применение в автомобильной и электронной промышленности, где требуются высокая теплостойкость, точность отливки и размерная стабильность (например, для поверхностного монтажа электронных компонентов, таких как разъемы). В патентной литературе предложено несколько путей компатибилизации различных видов ПФС (отвержденного, неотвержденного, линейного, разветвленного и т. д.) с ПФО [137–141]. Большинство путей включают функционализацию одной или обеих фаз плюс добавление функционализированного или нефункционализированного модификатора ударопрочности (например, сополимера этилен-глицидилметакрилат). В то время как большая часть недавних попыток сформировать желаемые свойства была сфокусирована на введении в фазу ПФО функциональных групп в виде ортоэфиров [139], эпоксигрупп [137, 140] и малеинового ангидрида [141], имеется также сообщение о введении аминных или кислотных групп в фазу ПФС [138].

## V. Заключение

Реакционная компатибилизация — это оптимальный метод для производства промышленно-значимых смесей из несовместимых компонентов. Оно предоставляет средство для получения стабильной морфологии с существенно сниженным размером доменов по сравнению с несовместимой смесью, прежде всего благодаря подавлению коалесценции в расплаве и улучшению прочности межфазной границы. Такая модификация, достигаемая химическим синтезом блок- или привитых сополимеров на межфазных границах смеси, дает общее улучшение свойств, и она необходима для создания промышленно-значимых продуктов. Эта глава служит полезным введением в литературу и технологические принципы благодаря, прежде всего, приведенным примерам.

## VI. Литература

1. C.E. Locke and D.R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, 17, 2597 (1973).
2. W. Bartensen, D. Heikens and P. Piet, *Polymer*, 15, 119 (1974).
3. C.R. Lindsey, D.R. Paul and J.W. Barlow, *J. Appl. Polym. Sci.*, 26, 1 (1981).
4. S.D. Sjoerdsma, A.C.A.M. Bleijenbergh and D. Heikens, *Polymer*, 22, 619 (1981).
5. Ph. Teyssie, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 22, 83 (1988).
6. G.E. Molau, «Colloidal and Morphological Behavior of Block and Graft Copolymers», in *Block-copolymers*, S.L. Aggarwal (ed.), Plenum Press, New York, 1970, p. 70.
7. G. Reiss, J. Kohler, C. Tournut and A. Brandert, *Makromol. Chem.*, 101, 58 (1967).
8. H. Keskkula, D.R. Paul and J.W. Barlow, «Polymer Blends», in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, 4th Ed., Vol. 19, John Wiley and Sons, New York, 1996, p. 837.
9. D.R. Paul, «Polymer Blends Containing Styrene/Hydrogenated Butadiene block-copolymer: Solubilization and Compatibilization», in *Thermoplastic Эластомеры*, G. Holden, N.R. Legge, R.P. Quirk and H.E. Schroeder (eds.), Hanser Publishers, Munich, 1996, Ch. 15C.
10. J.H. Anastasiadis, I. Gancarz and J.T. Koberstein, *Macromolecules*, 22, 1449 (1989).
11. K.A. Shull and E.J. Kramer, *Macromolecules*, 23, 45769 (1990).
12. S. Datta and D.J. Lohse, *Polymeric Compatibilizers: Use and Benefits*, Hanser Publishers, Munich, 1996.
13. K. Sondergaard and J. Lyngaae-Jorgensen, in *Rheo-Physics of Multiphase Systems: Characterization by Rheo-Optical Techniques*, K. Sondergaard and J. Lyngaae-Jorgensen (eds.), Technomic Publishing Co., Lancaster, PA, 1995.
14. L. Leibler, *Makromol. Chem., Macromol. Symp.*, 16, 1 (1988).
15. F. Ide and A. Hasegawa, *J. Appl. Polym. Sci.*, 18, 963 (1974).
16. S.B. Brown, «Reactive Extrusion: A Survey of Chemical Reactions of Monomers and Polymers during Extrusion Processing», in *Reactive Extrusion: Principles and Practice*, M. Xanthos (ed.), Hanser Publishers, Munich, 1992.
17. R. Greco, M. Malinconico, E. Martuscelli, G. Rogosta and G. Scarzini, *Polymer*, 28, 1185 (1987).
18. B. Majumdar, H. Keskkula, D.R. Paul and N.G. Harvey, *Polymer*, 35, 4263 (1994).
19. B. Majumdar, H. Keskkula and D.R. Paul, *Polymer*, 35, 1386, 1399, 3164, 5453 and 5468 (1994).
20. B. Majumdar, B.H. Keskkula and D.R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, 54, 339 (1994).
21. R.J.M. Borggreve, R.J. Gaymans, J. Scuijjer and J.F. Ingen Housz, *Polymer*, 28, 1489 (1987).
22. R.J.M. Borggreve and R.J. Gaymans, *Polymer*, 30, 63, 71 and 78 (1989).
23. W.E. Baker and M. Saleem, *Polym. Eng. Sci.*, 27, 1634 (1987).
24. W.E. Baker and M. Saleem, *Polymer*, 28, 2057 (1987).
25. N.C. Liu and W.E. Baker, *Adv. Polym. Technol.*, 11, 249 (1992).
26. N.C. Liu and W.E. Baker, *Polymer*, 35, 988 (1994).
27. V.J. Triacca, S. Ziaee, J.W. Barlow, H. Keskkula and D.R. Paul, *Polymer*, 32, 1401 (1992).
28. A.J. Oshinski, H. Keskkula and D.R. Paul, *Polymer*, 33, 268 and 284 (1992).
29. Y. Takeda, H. Keskkula and D.R. Paul, *Polymer*, 33, 3173 (1992).
30. A.R. Padwa and R.E. Lavengood, *ACS Symp. Ser.*, 33, 600 (1992).
31. S. Wu, *Polym. Eng. Sci.*, 27, 335 (1987).

32. G. Serpe, J. Jarrin and F. Dawans, *Polym. Eng. Sci.*, 30, 553 (1990).
33. B.N. Epstein, U.S. Patents 4,174,358 and 4,174,859, issued to DuPont, 1979.
34. M. Lu, H. Keskkula and D.R. Paul, *Polymer*, 34, 1874 (1993).
35. M. Lu, H. Keskkula and D.R. Paul, *Polym. Eng. Sci.*, 34, 33 (1994).
36. M.J. Modic and L.A. Pottick, *Polym. Eng. Sci.*, 33, 819 (1993).
37. K. Dijkstra and R.J. Gaymans, *Polymer*, 35, 323 (1994).
38. A. Gonzalez-Montiel, H. Keskkula and D.R. Paul, *Polymer*, 36, 4587, 4605 and 4621 (1995).
39. J. Rosch and R. Mulhaupt, *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 14, 503 (1993).
40. R. Mulhaupt, T. Duschek and J. Rosch, *Polym. Adv. Tech.*, 4, 465 (1993).
41. M. Lu, H. Keskkula and D.R. Paul, *Polymer*, 37, 625 (1996).
42. B. Majumdar, D.R. Paul and A.J. Oshinski, *Polymer*, 38, 1787 (1997).
43. A.J. Oshinski, H. Keskkula and D.R. Paul, *J. Appl. Polym. Sci.*, 61, 623 (1996).
44. A.J. Oshinski, H. Keskkula and D.R. Paul, *Polymer*, 37, 4891, 4909 and 4919 (1996).
45. A. Padwa, *Polym. Eng. Sci.*, 32, 1703 (1992).
46. J.C. Angola, Y. Fujita, T. Sakai and T. Inoue, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 26, 807 (1988).
47. M. Xanthos, *Polym. Eng. Sci.*, 28, 1392 (1988).
48. C.-T. Maa and F.-C. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, 49, 913 (1993).
49. M.E. Stewart, S.E. George, R.L. Miller and D.R. Paul, *Polym. Eng. Sci.*, 33, 675 (1993).
50. N.C. Beck Tan, S.-K. Tai and R.M. Briber, *Polymer*, 37, 3509 (1996).
51. E.A. Flexman, *Polym. Eng. Sci.*, 19, 564 (1979).
52. N. Dharmarajan and S. Datta, *Polymer*, 33, 3848 (1992).
53. S. Datta, N. Dharmarajan, G. Ver Strate and L. Ban, *Polym. Eng. Sci.*, 33, 721 (1993).
54. S. Horiuchi, N. Matchariyakul, K. Yase, T. Kitano, H.K. Choi and Y.M. Lee, *Polymer*, 27, 3065 (1996).
55. S. Horiuchi, N. Matchariyakul, K. Yase and T. Kitano, *Macromolecules*, 30, 3664 (1997).
56. A.M. Aerdt, G. Groeninckx, H.F. Zirkzee, H.A.M. vanAert and J.M. Geurts, *Polymer*, 38, 4247 (1997).
57. H. Li, T. Chiba, N. Higashida, Y. Yang and T. Inoue, *Polymer*, 38, 3921 (1997).
58. K. Yokioka and T. Inoue, *Polymer*, 35, 1182 (1994).
59. K. Yokohama, Y. Fujita, N. Higashida and T. Inoue, *Macromol. Symp.*, 83, 157 (1994).
60. B. DeRoover, J. Devaux and R. Legras, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 35, 901 (1997).
61. B. O'Shaughnessy and U. Sawhney, *Macromolecules*, 29, 7230 (1996).
62. G.F. Fredrickson and S.T. Milner, *Macromolecules*, 29, 7386 (1996).
63. H. Keskkula and D.R. Paul, "Toughened Nylons 6," in *Nylon Plastics Handbook*, M.I. Kohan (ed.), Hanser Publishers, Munich, 1995.
64. M. Tessier and E. Marechal, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 26, 2785 (1988).
65. E. Marechal, P.G. Coppens, R. Legras and J.-M. Dekoninck, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 33, 757 (1995).
66. A.R. Padwa, Y. Sasaki, K.A. Wolske and C.W. Macosko, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 33, 2165 (1995).
67. W. Hale, H. Keskkula and D.R. Paul, *Polymer*, 40, 365 (1999).
68. P. Guegan, C.W. Macosko, T. Ishizone, A. Hirao and S. Nakahama, *Macromolecules*, 27, 4993 (1994).

69. C.Y. Han and W.I. Gately, U.S. Patent 4,689,372, General Electric, 1987.
70. F.F. Khouri, R.J. Halley and J.R. Yates, U.S. Patents 5,212,255 and 5,247,006, General Electric, 1993.
71. S.B. Brown, C.-F.R. Hwang, F.F. Khouri, S.T. Rice, J.J. Scobbo and J.B. Yates, U.S. Patent 5,698,632, General Electric, 1997.
72. W. Hale, H. Keskkula and D.R. Paul, *Polymer*, 40, 3665 (1999).
73. B.C. Trivedi and B.M. Culbertson, *Maleic Anhydride*, Plenum Press, New York, 1982, p. 269.
74. N.G. Gaylord and M.K. Mishra, *J. Polym. Sci.: Polym Lett. Ed.*, 21, 23 (1986).
75. N.G. Gaylord and R. Mehta, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 26, 1189 (1988).
76. N.G. Gaylord, M. Mehta and R. Mehta, *J. Appl. Polym. Sci.*, 33, 2549 (1987).
77. W. Heinen, C.H. Rosenmoller, C.B. Wenzel, H.J.M. Degroot, J. Lugtenburg and M. Van Duin, *Macromolecules*, 29, 1151 (1996).
78. J.M.G. Cowie (ed.), *Alternating Copolymers*, Plenum Press, New York, 1985.
79. I. Park, J.W. Barlow and D.R. Paul, *J. Polym. Sci.: Part A: Polym. Chem.*, 29, 1329 (1991).
80. M. Hallden-Abberton, *Polym. Mater. Sci. Eng.*, 65, 361 (1991).
81. M.E. Fowler, D.R. Paul, L.A. Cohen and W.T. Freed, *J. Appl. Polym. Sci.*, 37, 513 (1989).
82. J.R. Campbell, S.Y. Hobbs, T.J. Shea and V.H. Watkins, *Polym. Eng. Sci.*, 30, 1056 (1990).
83. J.H. Glans and M.K. Akkapeddi, *Macromolecules*, 24, 383 (1991).
84. C. Carrot, M. Jaziri, J. Guillet and J.F. May, *Plast. Rubber Process. Appl.*, 14, 245 (1990).
85. D.M. White and S.A. Nye, *Macromolecules*, 23, 1318 (1990).
86. D.F. Aycock and S.-P. Ting, U.S. Patent 4,600,741, General Electric, 1986.
87. C. Taubitz, E. Seiler, K. Bruessau and D. Warner, EPA 285,968, BASF, 1988.
88. P.D. Sybert, C.Y. Han, S.B. Brown, D.J. MacFay, W.L. Gately and J.A. Tyrell, PCT Intl. Appl., WO 87/07279, General Electric, 1987.
89. F.F. Khouri, R.J. Halley, T.J. Shea and J.R. Campbell, U.S. Patent 5,153,290, General Electric, 1992.
90. W.J.L.A. Hamersma, R.W. Avakian and C.M.E. Bailly, EPA 274,140, General Electric, 1988.
91. C.F. Pratt, S.V. Phadke and E.J. Olivier, U.S. Patent 4,965,111, General Electric, 1990.
92. G.I. Taylor, *Proc. R. Soc. London*, A138, 41 (1932) and A146, 501 (1934).
93. H.P. Grace, *Chem. Eng. Commun.*, 14, 225 (1982).
94. Von Smoluchowski, *Physik Z.*, 17, 557 and 585 (1916).
95. N. Tokita, *Каучук Chem. Technol.*, 50, 292 (1977).
96. J.J. Elmendorp and A.K. Van der Vegt, *Polym. Eng. Sci.*, 26, 418 (1986).
97. I. Fortelny and A. Zivny, *Polymer*, 36, 4113 (1995).
98. I. Fortelny and J. Kovar, *Eur. Polym. J.*, 25, 317 (1989).
99. I. Fortelny and A. Zivny, *Polym. Eng. Sci.*, 35, 1872 (1995).
100. S. Wu, *Poly. Eng. Sci.*, 27, 335 (1987).
101. S. Takayama and K. Takeda, *Kobunshi Ronbunshu*, 50, 919 and 953 (1993).
102. D.R. Paul, «Interfacial Agents ("Compatibilizers") for Polymer Blends», in *Polymer Blends*, D.R. Paul and S. Newman (eds.), Vol. 2, Academic Press, New York, 1978.
103. B. Majumdar, H. Keskkula and D.R. Paul, *Polymer*, 35, 3164, 5453 and 5468 (1994).
104. G. Wildes, H. Keskkula and D.R. Paul, *Polymer*, 40, 5609 (1999).

105. U.T. Sundararaj and C.W. Macosko, *Macromolecules*, 28, 2647 (1995).
106. R.A. Kudva, H. Keskkula and D.R. Paul, *Polymer*, 39, 2447 (1998).
107. D.R. Paul, *Macromol. Chem., Macromol. Symp.*, 78, 83 (1994).
108. C. Maier, M. Lambla and K. Ilham, *Soc. Plast. Eng.*, 53, 2015 (1995).
109. K. Eise, J. Curry and J.F. Nangeroni, *Polym. Eng. Sci.*, 23, 642 (1983).
110. A. De Loor, P. Cassagnau, A. Michel and B. Vergnes, *Internat. Polymer Processing IX*, 3, 211 (1994).
111. H. CAHo, K. Yano, S. Ooi and K. Nishida, *Seikei-Kakou*, 6, 825 (1994).
112. T. Nishio, Y. Suzuki, K. Kojima and M. Kakugo, *J. Polym. Eng. (Japan)*, 10, 123 (1991) and *Kobunshi Ronbunshu*, 47(4), 331 (1990).
113. A. Margolina and S. Wu, *Polymer*, 29, 2170 (1988).
114. B. Majumdar, H. Keskkula and D.R. Paul, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 32, 2127 (1994).
115. O.K. Moratoglu, A.S. Argon, R.E. Cohen and M. Weinberg, *Polymer*, 36, 4771 (1995).
116. R.E. Lavengood and F.M. Silver, *Soc. Plast. Eng. ANTEC*, 45, 1369 (1987).
117. G.S. Wildes, T. Harada, H. Keskkula, D.R. Paul, V. Jamarathanan and A.R. Padwa, *Polymer*, 40, 3069 (1999).
118. J.B. De Vries, *Proceedings of the First International Congress on Compatibilizers and Reactive Polymer Alloying (Compalloy '89)*, New Orleans, Schotland Business Research, Princeton, NJ, 1989, p. 95.
119. M.K. Akkapeddi, B.V. Buskirk and G.J. Dege, *Soc. Plast. Eng.*, 52, 150 (1994).
120. M. Kakugo, T. Maruyama, H. Abe, Y. Suzuki and T. Sanada, *Kagaku Kogaku*, 60(6), 15 (1996).
121. T. Hatashi, A. Watanabe, T. Hajime and T. Nishi, *Kobunshi, Ronbunshu*, 49(4), 373 (1992).
122. S.Y. Hobbs, M.E.J. Dekkers and V.H. Watkins, *J. Mater. Sci.*, 24, 1316 and 2025 (1989).
123. K. Ueno and T. Maruyama, U.S. Patents 4,315,086 and 4,338,410, Sumitomo Chemical, 1982.
124. G.F. Lee, J.M.H. Heuschen and R. Van Der Meer, PCT Intl. Appl., WO 87/05311, General Electric, 1987.
125. M.K. Akkapeddi, B. Van Buskirk and A.C. Brown, PCT Intl. Appl., WO 88/08433, Allied Signal, 1988.
126. C.-R. Chiang and F.-C. Chang, *Polymer*, 38, 3807 (1997).
127. C.-R. Chiang and F.-C. Chang, *J. Appl. Polym. Sci.*, 61, 2411 (1996).
128. H. Kasahara, K. Fukuda and H. Suzuki, U.S. Patent 4,339,376, Asahi-Dow, 1983.
129. D. Ghidoni, E. Bencini and R. Nocci, *J. Mater. Sci.*, 31, 95 (1996).
130. S. Fujii, H. Ishida, M. Morioka, A. Saito and R. Van Der Meer, U.S. Patent 4,873,276, General Electric, 1989.
131. T. Nishio, T. CAHada and T. Okada, U.S. Patent 5,159,018, Sumitomo Chemical, 1992.
132. O. Nakazima and S. Izawa, U.S. Patent 4,863,996, Asahi Kasei, 1989.
133. M.K. Akkapeddi and B. Van Buskirk, *Polym. Prepr. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Chem.*, 67, 317 (1992).
134. A. Sugio, M. Okabe and A. Amagai, EPA 148,774, Mitsubishi Gas Chemical, 1985.
135. S.B. Brown and R.C. Lowry, U.S. Patent 5,153,267, General Electric, 1992.

136. S.B. Brown, C.-F.R. Hwang, F.F. Khouri, S.T. Rice, J.J. Scobbo and J.B. Yates, U.S. Patent 5,723,551, General Electric, 1998.
137. C.Y. Han, S.B. Brown, E.W. Walles, T. Takekoshi and A.J. Caruso, U.S. Patent 5,122,578, General Electric, 1992.
138. Japan Kokai Tokkyo 6-166783, Dainippon Ink (1994).
139. S.B. Brown, C.-F.R. Hwang, F.F. Khouri, S.T. Rice, J.J. Scobbo and J.B. Yates, U.S. Patent 5,504,165, General Electric, 1996.
140. S.B. Brown, K.H. Dai, C.-F.R. Hwang, S.T. Rice, J.J. Scobbo and J.B. Yates, U.S. Patent 5,612,401, General Electric, 1997.
141. Japan Kokai Tokkyo 5-32879, Sumitomo Chem. (1993).

# 18. Технологические добавки

Джин М. Брэди и Карлос А. Круз-Рамос

## I. Введение

Развитие переработки в расплаве термопластичных полимеров — перманентная задача индустрии пластиков. Ускорение обработки, управляемый и предсказуемый выход, более чистое оборудование, уменьшение непроизводительного времени — это потребности все более возрастающего значения. Некоторые полимеры проявили себя как наиболее проблемные при переработке в расплаве. В этом отношении, возможно, не существует пластика, привлекающего больше внимания, чем поливинилхлорид (ПВХ). Привлекательным материалом его делают присущие ему физические свойства. Однако превращение ПВХ в полезные изделия с самого начала оказалось трудной задачей ввиду его склонности к термической деструкции и дегидрохлорированию, и связанной с этим потери окраски еще до перехода в полностью расплавленное состояние. Добавление пластификаторов позволяет перерабатывать его с минимальной деструкцией. В результате этого появилось множество гибких изделий из ПВХ. Изобретение технологических добавок (ТД), которые являются высокомолекулярными полимерными соединениями, в сочетании с применением термостабилизаторов и различных лубрикантов еще более расширило использование ПВХ при разработке изделий, требующих высокой жесткости [1].

Предшествующие обзоры по ТД были посвящены истории и разработке технологических добавок для ПВХ, а также их функционированию [1, 2–6]. В этой главе мы дадим некоторые общие представления о строении, функциях и известных механизмах действия ТД для ПВХ. Эти проблемы, касающиеся других полимеров, также будут затронуты.

## II. Подготовка и типы технологических добавок

Акриловые ТД доминируют на рынке ПВХ. Как правило, они получают эмульсионной полимеризацией при точном следовании схеме, представленной в главе 24 для модификаторов типа сердцевина–оболочка. ТД — это высокомолекулярные ли-

нейные полимеры или сополимеры. Их среднечисленный молекулярный вес лежит в диапазоне от 1 до 6 миллионов при отношении средневесового к среднечисленному молекулярному весу ( $M_w/M_n$ ) от 3 до 10. Эмульсии выделяются путем коагуляции или сушкой распылением (см. главу 24). Получившийся порошок свободно сыплется и не уплотняется (то есть не склонен к образованию комков).

Составы и главные производители промышленных ТД указаны в табл. 18.1. Эти сополимеры обычно взаиморастворимы в ПВХ, и они дают главный вклад в упругость смесей ПВХ благодаря образованию сетки зацеплений цепей. Акриловые ТД известны своей устойчивостью против атмосферных воздействий. Также имеются ТД для ПВХ из других материалов. Среди них этиленвинилацетатные сополимеры (ЭВА) и привитые полимеры или сополимеры ПВХ-акрилат или ПВХ-метакрилат [3], а также алкиленкарбонаты [8]. Примеры рецептов с технологическими добавками можно найти и в других источниках [4, 7, 9].

Таблица 18.1. Производители и составы торговых технологических добавок

Производитель	Торговое название продукта	Компоненты
<i>Amoco</i>	<i>Resin 18</i>	α-метилстирол
<i>Barlocher</i>	<i>Bearorapid</i>	—
<i>BASF</i>	<i>Vinuran</i>	—
<i>C. B. Huls</i>	<i>Vestiform</i>	ПВХ-g-БА*
<i>General Electric</i>	<i>Blendex</i>	Ст/АН ММА/Ст/АН
<i>ICI</i>	<i>Diakon</i>	ММА/ЭА
<i>Kanegafuchi</i>	<i>Kane Ace</i>	ММА/ВА/ЭА
<i>Kureha</i>	<i>Paraloid</i>	ММА/ВА ММА/ЭА
<i>Metco</i>	<i>Metablen</i>	ММА/ВА ММА/ЭА
<i>Protex</i>	<i>Modarez</i>	ММА/ЭА
<i>Rohm and Haas</i>	<i>Paraloid</i>	ММА/ВА ММА/ЭА

\* Полимер полибутилакрилат, привитый на ПВХ.

Примечание: АН — акрилонитрил; БА — бутилакрилат; ЭА — этилакрилат; ММА — метилметакрилат; Ст = стирол.

Технологические добавки поступают с различным молекулярным весом. Как правило, ТД с наибольшим молекулярным весом применяются в пенополивинилхлориде, в котором структура ячейки сильно зависит от молекулярного веса технологической добавки и уровня загрузки. ТД с более низким молекулярным весом используются в невспененных продуктах ПВХ, таких как строительные изделия и промышленные упаковки, а также в литье под давлением. В этих случаях избыточное разбухание экструдированного потока и усадка нежелательны. Подобным образом повышение вязкости расплава (обычно отмечаемое при использовании ПВХ с пониженным молекулярным весом, например при литье под давлением или при раздувном формовании бутылок) может сопровождаться такими проблемами, как пониженная скорость выхода, перегрев от трения и невозможность заполнения



литьевой формы. В строительных изделиях, в которых применяется ПВХ с повышенным молекулярным весом, ТД оказывают незначительное влияние на закономерности течения в канале [7].

### III. Функции технологических добавок

Технологические добавки вводятся в ПВХ и другие полимеры в небольших количествах, обычно менее 5 %вес. Следовательно, они изменяют характеристики без существенного влияния на другие физические свойства. Переработка означает получение расплава, который затем может быть подвергнут необходимому воздействию для получения конечного изделия. Эти операции обычно включают короткие времена выдержки в оборудовании, в течение которых смесь подвергается воздействию высоких температур, а также сдвиговым и растягивающим напряжениям. Первичной функцией ТД является облегчение переработки полимера путем ускорения плавления. Кроме того, ТД играют ключевую роль в увеличении прочности и растяжимости расплава, а также в уменьшении разбухания экструдата на выходе из головки [4].

Полезность технологических добавок становится очевидной при рассмотрении изделий для применения в строительстве. Для получения изделий с заданным размером, для раздувного формования, термоформования и экструзии требуются смеси, которые устойчивы к прогибу под собственным весом. Подобным образом расплавы, подвергнутые высоким скоростям переработки, должны выдерживать высокие напряжения без разрывов. Смеси, используемые для изготовления термоформованных листов, должны быть способны к сильному растяжению — то есть должны выдерживать действие силы, не разрываясь при операциях вытяжки. При экструзии с раздувом (например производство бутылок из ПВХ) необходим жесткий контроль разбухания экструдата для выдерживания веса бутылки. Напротив, экструзия профиля улучшается при минимальном разбухании, что позволяет получать изделия сложной геометрии, например, оконные профили с высокой точностью. Экструдированный пено-ПВХ имеет лучшие свойства при использовании ТД с высоким молекулярным весом, что позволяет изменить реологию расплава таким образом, чтобы получить унифицированную структуру ячеек и низкую плотность. Наконец, ТД, как правило, способствуют улучшению качества поверхности изделий.

### IV. Технологические добавки для ПВХ

#### А. Стимулирование плавления

В отличие от многих других термопластичных полимеров, обработка ПВХ требует значительных усилий из-за того, что условия переработки, стимулирующие плавление, совпадают с условиями, ведущими к деструкции полимера. Термин плавление относится к процессу плавления и гомогенизации порошка ПВХ, когда

он подвергается нагреву и механическому воздействию. Условия плавления ПВХ могут быть связаны с процессом синтеза ПВХ и возникающей иерархии структуры частиц и кристалличности. Во время синтеза ПВХ частицы полимера осаждаются из мономера винилхлорида и образуют небольшие домены в субмикронном диапазоне размеров. Эти домены коалесцируют с образованием вторичных частиц в микронном диапазоне размеров, которые, в свою очередь, объединяются в первичные гранулы размером до 100 мкм [10, 13]. Также образуется некоторое количество кристаллической фазы, происходящей из синдиотактических сегментов цепей ПВХ. На рис. 18.1 представлено схематическое изображение структуры. Для облегчения течения расплава ТД индуцируют управляемое разрушение иерархии структуры. Детали процесса плавления ПВХ описаны подробнейшим образом [3, 10–13]. Без ТД различные количества вторичных частиц ПВХ остаются нерасплавленными, создавая поток из смеси частиц и молекул. Эта потеря однородности потока находит отражение в плохих свойствах материала [1]. ТД стимулирует распад вторичных частиц на субмикронные частицы — равномерно и при низких температурах. Следовательно, ТД позволяют работать с составами ПВХ в менее агрессивных температурных условиях, получая при этом адекватно расплавленный материал.

Процесс плавления ПВХ обычно оценивается с помощью крутильного реометра. Этот метод дает информацию о ходе плавления, а также грубую оценку вязкости расплава и термодеструкции данного состава.

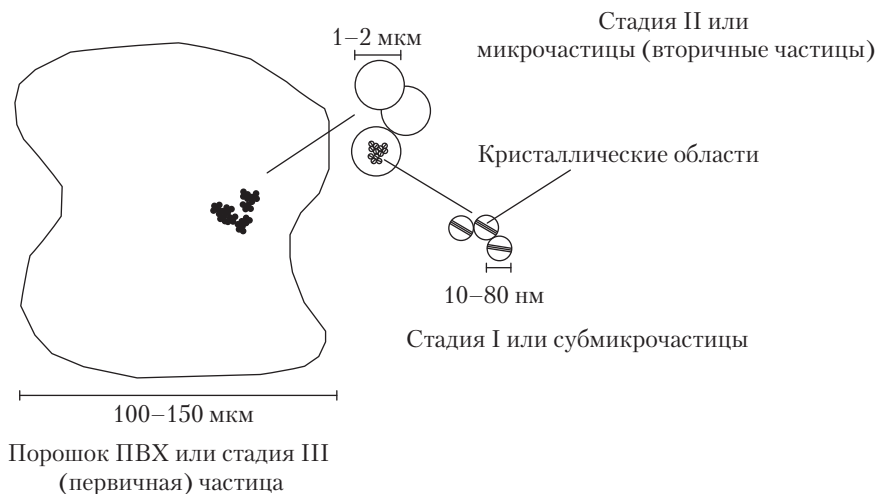


Рис. 18.1. Структура частиц порошка ПВХ. Нерастворимость полимера в мономере винилхлорида приводит к образованию микроструктуры

Оборудование состоит из нагреваемой смесительной камеры с лопатками мешалки. Один общепринятый метод состоит в загрузке композиции ПВХ в нагретую смесительную камеру и регистрации температуры плавления и крутящего момента лопастей как функции времени по мере того, как лопасти подвергают массу сдвигу.

Альтернативный метод включает введение композиции в смесительную камеру и постепенный подъем температуры при перемешивании в течение некоторого периода времени. Сравнение методов имеется в работе [7]. Оба метода обнаруживают последовательное ускорение плавления или более низкую температуру плавления при увеличении количества введенных технологических добавок.

На рис. 18.2 показаны типичные кривые, полученные в эксперименте первого типа. По мере разрушения структуры ПВХ появляется несколько пиков на кривой зависимости крутящего момента от времени [3, 14, 15]. Первый пик, который носит название пик уплотнения, берется за точку отсчета времени; он связан со сжатием и уплотнением порошка. Крупные первичные гранулы исчезают в конце этого процесса. Порошок начинает плавиться и затем появляется пик плавления. В этот момент вся смесь вовлекается в процесс плавления. На этой стадии происходит распад вторичных частиц на субмикроскопические частицы. Интервал времени между названными пиками определяется как время плавления. Вслед за плавлением крутящий момент падает приблизительно до одинаковой величины, часто называемой равновесным крутящим моментом. Этот крутящий момент является грубой мерой вязкости расплава. В этой точке начинается молекулярное течение ПВХ. При дальнейшей выдержке при высокой температуре происходит дегидрохлорирование и сшивание цепей ПВХ; последний процесс ведет к увеличению крутящего момента.

Время плавления, измеренное по указанной методике, сильно зависит от состава композиции ПВХ, температуры процесса, сдвиговой скорости, уровня загрузки камеры, а также количества и типа примененной ТД [3, 7, 16, 17]. Плавление ПВХ ускоряется при увеличении содержания ТД и уменьшении температуры стеклования  $T_g$  ТД до определенной точки, что можно видеть на рис. 18.2 и 18.3 соответственно. Температура стеклования и состав ТД безусловно связаны, и наблюдаемое поведение, возможно, является результатом изменения  $T_g$  и других параметров. На рис. 18.4 показано, как на плавление влияет состав ТД. Молекулярный вес может также влиять на ход плавления [5], но эффект не согласуется с тем, что наблюдается при изменении  $T_g$  и состава.

## Б. Возможные механизмы плавления

Было предложено несколько гипотез для объяснения влияния технологических добавок на плавление ПВХ. Однако ни один из предложенных механизмов не дает удовлетворительного объяснения всем наблюдаемым закономерностям. Возможно, что одновременно работают несколько механизмов. В литературных источниках высказываются предположения, что ТД действует как промежуточная замазка, которая связывает частицы ПВХ благодаря смачиванию поверхности частиц порошка ПВХ [7, 13, 16, 18, 19]. Это связывание частиц ПВХ увеличивает плотность порошка и обеспечивает хорошую передачу напряжения и тепла. Общей темой, затрагиваемой при всех обсуждениях роли ТД в плавлении ПВХ, является вопрос о том, каким образом ТД осуществляет а) увеличение поверхностного контакта между частицами порошка ПВХ и на границах частица-металл; б) уменьшает проскальзывания частиц

порошка ПВХ друг относительно друга — то есть увеличивает трение между твердыми телами.

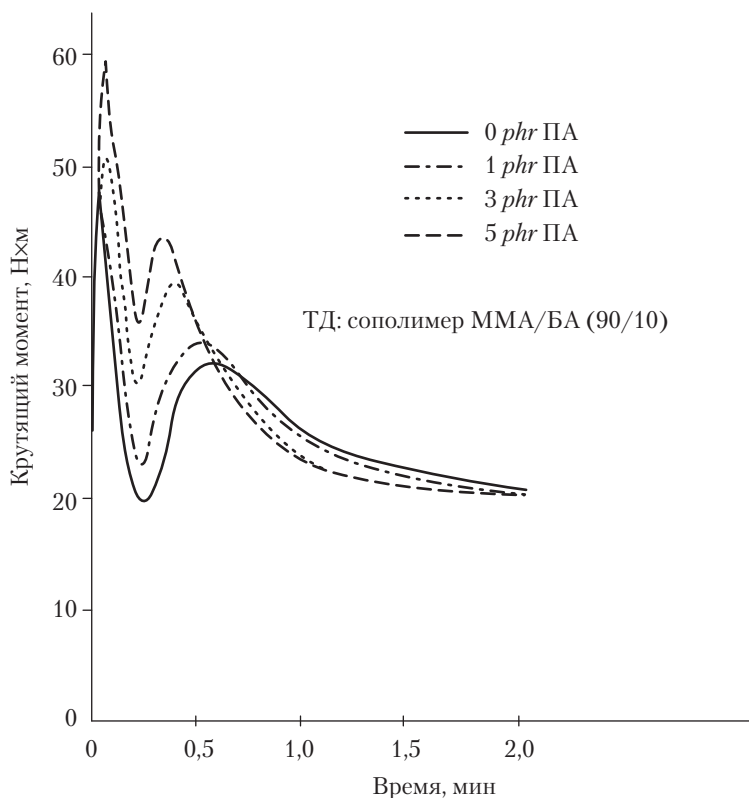


Рис. 18.2. Реометрический крутильный тест для определения времени плавления ПВХ при различной концентрации технологических добавок (*phr*, частей на сотню). Первый пик, который носит название пик уплотнения, возникает, когда порошок полностью уплотнится в камере. Второй пик отвечает образованию расплава ПВХ [3]

Точная роль трения в процессе плавления широко обсуждалась, особенно в контексте проблемы, усиливает ли ТД плавление за счет усиления трения частица–металл или частица–частица. Утверждение, что возрастающее нагревание от трения на поверхности частица–металл является ключевым моментом для процесса плавления, подтверждается известным фактом, который заключается в том, что так называемые налипающие на стенки полимеры, например, полиэтилен и другие термопласты, имеют относительно более высокие коэффициенты трения по металлической поверхности, чем ПВХ. Трение может вызывать локальный подъем температуры до значений, достаточных для плавления приповерхностного слоя, в результате чего

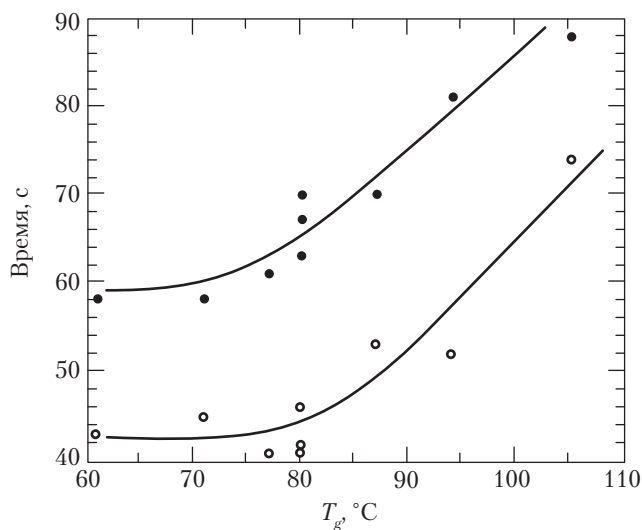


Рис. 18.3. Время, необходимое для начала плавления ПВХ в зависимости от температуры стеклования  $T_g$  и примененной ТД. • время до появления пика крутящего момента; ◦ время до падения крутящего момента. В качестве ТД использованы сополимеры различного состава из ММА и БА в количестве 2 phr [3]

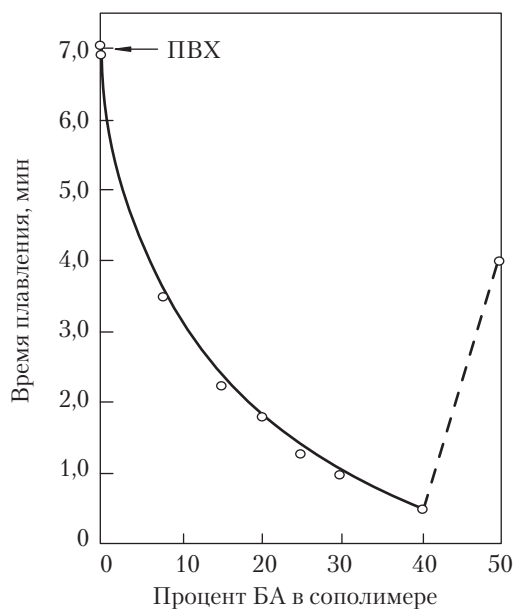


Рис. 18.4. Зависимость времени, необходимого для доведения ПВХ до плавления, от состава сополимера при использовании 2 phr сополимера ММА–БА [16]

на границе металл–полимер образуется тонкий слой полимерного расплава [20, 21]. Поддерживающий идею межчастичного трения Когсвелл в своем обзоре работ восьми промышленных лабораторий, проведенных с полностью разработанными составами ПВХ, пришел к выводу, что ТД увеличивает нагревание от трения при переработке ПВХ, прежде всего, благодаря трению на границе ПВХ–ТД [7]. Эксперименты показали, что даже несмотря на то, что акриловые ТД сами по себе имеют относительно высокие коэффициенты трения со сталью, в составе ПВХ акриловые ТД уменьшают трение полимер–металл при температурах до 150 °С, но этот эффект проявляется весьма незначительно при температурах, превышающих 190 °С.

Как говорилось выше, коэффициенты трения ТД по полимерной и металлической поверхностям, по-видимому, играют большую роль в процессе плавления. Показано [20, 22–24], что коэффициент трения связан с молекулярными процессами релаксации (включая хладотекучесть) полимеров. Флом [22] показал, что уменьшение  $T_g$  ПВХ, достигаемое путем добавления пластификаторов, увеличивает трение ПВХ–металл и облегчает низкотемпературное плавление.

## В. Дополнительные сведения

Плавление и реологические характеристики можно отслеживать во время экструзии с помощью устройств, измеряющих давление и температуру плавления, установленных в ключевых точках вдоль цилиндра экструдера и головки. Создание значительного давления в начале цилиндра может вызвать раннее плавление. При каждом экструзионном цикле особенно важно следить за расходом из головки (чтобы определять скорость сдвига на стенке головки), а также крутящий момент шнека и связанную с этим силу тока. Крутящий момент на данном оборудовании зависит от вязкости расплава, длины заполнения рабочего цилиндра и смазочной способности композиции при данной скорости шнека. Степень расплавления конечного экструдата из ПВХ можно оценить термическими [25] или механическими [26] методами.

Двухвалковые вальцы являются другим средством для оценки переработки ПВХ, включая эволюцию плавления ПВХ, диспергирование добавки, однородность обрабатываемой загрузки и способность отслаиваться от металла. Испытания этого типа могут быть несколько субъективными, поскольку они часто включают визуальное определение времени для данной композиции до образования расплавленной массы и оценивают приемлемый внешний вид в зависимости от температуры валков, скорости и ширины зазора [27]. Компьютеризация вальцов и возможность генерировать данные по несущей способности двухвалковых вальцев в зависимости от времени способны обеспечить высокий уровень количественного описания. Сопротивление удалению расплавленного листа с валков вальцов может быть принято за меру освобождения металла — свойство, особенно важное при каландровании.

**1. Реологические свойства.** Как уже отмечалось, ТД улучшает реологию расплава путем увеличения и регулирования прочности расплава, способности расплава к растяжению, устойчивости против провисания и разбухания экструдированного потока [2]. Как правило, увеличение молекулярного веса ТД приводит к улучше-

нию перечисленных свойств ПВХ. Прочность расплава, определяемая как напряжение при разрыве расплава, зависит как от упругости смеси, так и от продольной вязкости [16, 28]. Способность расплава к растяжению является мерой возможного растяжения расплава без разрыва. Как прочность расплава, так и его способность к растяжению можно определить с помощью устройства с изменяемой скоростью отбора, которое может измерить силу и удлинение, необходимые для разрыва экструдата на выходе из канала. Влияние ТД на прочность расплава ПВХ иллюстрирует рис. 18.5.

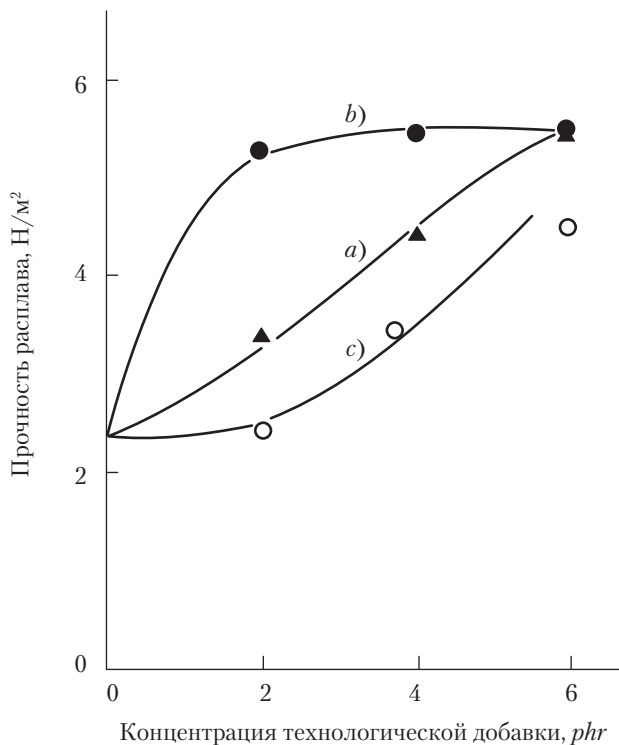


Рис. 18.5. Влияние трех различных ТД на прочность расплава ПВХ в зависимости от содержания ТД: *a* — Стандартная акриловая ТД; *b* — высокоэффективная акриловая ТД; *c* — смазывающая ТД [2]

Разбухание экструдированного потока — хорошо известный упругорелаксационный процесс, во время которого смесь эффективно восстанавливается из растянутого состояния после выхода из головки [29, 30]. Это однозначно определяется (для круглого канала) как отношение диаметра экструдата к диаметру канала. В хорошо проплавленных полимерных композициях разбухание экструдата уменьшается при подъеме температуры расплава и увеличивается с увеличением скорости сдвига. Экструдат ПВХ имеет поперечные размеры в два-три раза превышающие

диаметр канала, и разбухание экструдата часто ориентировочно принимается за меру упругости расплава. Добавление высокомолекулярного, полностью взаимно растворимого с ПВХ ТД увеличивает разбухание экструдированной смеси. В свете того факта, что полидисперсность молекулярных весов полимеров считается главным молекулярным фактором, влияющим на разбухание экструдата [31], влияние ТД может быть связано с увеличением полидисперсности смеси. Некоторые ТД могут также играть определенную роль как вещества, уменьшающие вязкость ПВХ. Увеличение пропорции акрилового эфира в ТД на основе ММА делает полимер взаимонерастворимым с ПВХ, и он выступает как внешний смазывающий агент, действуя, преимущественно, посредством увеличения скольжения расплава [17]. Подходящие составы сополимеров этиленвинилацетата (ЭВА) производят аналогичные эффекты [4, 32].

**2. Внешний вид поверхности.** Создание бездефектных поверхностей конечного изделия является задачей большого практического значения в полимерной промышленности, которая часто решается применением ТД. Например, исключение распространенных дефектов поверхности экструдата, называемых акулья кожа, может быть достигнуто применением подходящего ТД. Акулья кожа, называемая иногда также апельсиновой коркой, — это разновидность поверхности разрушения расплава. Ее особая текстура выглядит на изделии слегка неровной или матированной, и она явно отличается от крупных разрушений расплава, включающих искажения порядка величины диаметра экструдата [33–35]. Акулья кожа обычно встречается в таких полимерах, как ЛПЭНП, ПЭВП и ПВХ при их экструдировании выше уровня критического напряжения, и она чаще встречается в полимерах с узким молекулярно-весовым распределением [36]. Для объяснения причины возникновения акульей кожи в разные годы предлагались различные гипотезы [37–40]. Однако в большинстве своем эффект рассматривался как результат разрушения при прерывистом выходе из канала [7, 36, 37, 39, 41, 42]. При использовании в ПВХ высокомолекулярных технологических добавок получают изделия с более гладкой поверхностью [7]. Это согласуется с тем, что акулья кожа количественно связана с прочностью расплава ПВХ [28].

**3. Влияние других добавок на плавление.** Чтобы достичь хорошей обрабатываемости и свести к минимуму деструкцию ПВХ, в полимер необходимо вводить добавки различных типов, кроме технологических добавок. Эти добавки включают, среди прочих, внутренние и наружные лубриканты и термостабилизаторы [4, 9, 43]. Наружные лубриканты обеспечивают скольжение полимерного расплава относительно металлических частей оборудования, предотвращая сдвиговое прижигание. Наружные лубриканты, такие как полиэтиленовый воск, снижают скорость плавления ПВХ. Добавки, обеспечивающие отделение от металла, которые особенно полезны при операциях каландрования, влияют на плавление в относительно малой степени. Термостабилизаторы на основе металлов иногда обеспечивают смазывающий эффект в композиции [44]. Внутренние лубриканты, используемые для уменьшения вязкости расплава, улучшают течение и регулируют теплоту внутреннего трения. Обычно они оказывают существенное влияние



на скорость плавления. Различные другие добавки вводятся в ПВХ для усиления непрозрачности, прочности, пластичности или ударопрочности полимера. Действие этих добавок на плавление разнообразно. Например, такие наполнители, как  $\text{CaCO}_3$ , уменьшают скорость плавления. Напротив, пластификаторы способствуют плавлению ПВХ при более низких температурах [45]. Модификаторы ударопрочности на акриловой основе типа сердцевина–оболочка действуют на плавление так же, как ТД. Однако модификаторы ударопрочности обычно применяются в значительно больших количествах, чем ТД (4,5–8,0% для модификаторов ударопрочности против 0,5–2,0% для ТД в невспененных изделиях и упаковке).

## **V. Технологические добавки для других полимеров**

В последние годы усилился интерес к улучшению процесса переработки в расплаве с помощью ТД иных полимеров, кроме ПВХ. По-прежнему смазывающие технологические добавки применяются в полиолефинах. Ниже мы приведем примеры применения ТД для полимеров указанных типов.

### **А. Поливинилиденхлорид**

Поливинилиденхлориды (ПВДХ) являются сополимерами с высокой прочностью и отличными барьерными свойствами, они используются в производстве многослойных листовых композитов и пленок для упаковки. Соплимеры имеют высокую степень кристалличности (от 40 до 50%) и температуру плавления между 160 и 170 °С в зависимости от их состава. Соплимеры ПВДХ имеют значительно меньшую термостойкость, чем ПВХ, и очень быстро деструктируют в температурном диапазоне, необходимом для их переработки. Для уменьшения температуры переработки обычно в них добавляются пластификаторы, но результат достигается за счет ухудшения барьерных свойств. Паттерсон и Дункельбергер [46] исследовали применение добавок на акриловой основе для задержки плавления аморфной фазы непластифицированного ПВДХ до того, как будет достигнута точка плавления кристаллической фазы. Такая задержка позволяет уменьшить общую тепловую предысторию с минимальным воздействием на другие важные свойства. Утверждается, что добавки способствуют поддержанию оптимальных барьерных свойств.

### **Б. Поливиниловый спирт**

Поливиниловый спирт (ПВС) производится в промышленности путем гидролиза поливинилацетата (ПВА) [47]. Промышленные изделия обычно содержат от 88 до 99 %вес. единиц винилового спирта. Высокогидролизованный ПВС имеет степень кристалличности до 30–40% и температуру плавления около 225 °С. Пленки, изготовленные отливкой из водного раствора, известны своими высокими барьерными свойствами [47]. При нагревании и приложении механического напряжения

в ПВХ возникает процесс дегидратации, который может начаться при относительно низких температурах (120 °С). Поэтому экструзия чистого ПВХ ведет к пожелтению материала, содержащего гель-подобные структуры. ПВХ можно пластифицировать низкомолекулярными веществами, например, некоторыми диолами и гликолями, чтобы достичь определенной степени перерабатываемости в расплаве. Однако имеются серьезные проблемы с теплостойкостью [48]. Сочетание низкомолекулярных углеводородов (масел и парафинов) с высокомолекулярными этиленовыми гомополимерами или сополимерами, соединяемых с добавлением пластификаторов, дает значительное улучшение течению расплава ПВХ [49]. ПВХ можно экструдировать в таблетки ниже его температуры плавления посредством использования многоатомных низкомолекулярных спиртов (в количестве от 2 до 20% от состава) с параллельной нейтрализацией остатков катализатора ацетата натрия фосфорной кислотой. Эти таблетки затем можно превратить в пленку, листы и литые детали, хотя привлекательные барьерные свойства ПВХ будут снижены [48].

Применение высокомолекулярных полимеров в качестве ТД для ПВХ обеспечивают его переработку в расплаве, сохраняя жесткость и барьерные свойства полимера. Например, сополимеры, содержащие метилметакрилат с N-винилпирролидоном, N-виниллактамом, акриловыми эфирами, метакриловой кислотой или подходящими комбинациями перечисленных мономеров, показали способность создавать возможность обработки в расплаве сополимеров ПВХ (при содержании от 50 до 90 %моль единиц винилового спирта) [50, 51]. ПВХ, содержащий не менее 80 %моль винилового спирта, можно перерабатывать в расплаве при добавлении от 2 до 20 частей модификатора типа сердцевина–оболочка [52]. Хотя для получения промышленного выхода этих усилий пока недостаточно, в этой области имеется значительный прогресс.

## **В. Полиолефины: смазочные технологические добавки**

Давно известно, что фторполимеры исключают распад расплава (образование акулей кожи) в полиэтилене и снижают кажущуюся вязкость полипропилена [37, 55, 56]. Налипание ЛПЭНП на стенках канала также снижается полимерами на основе фторуглеродов [57]. Эти смазывающие технологические добавки действуют, мигрируя к поверхности расплава [53, 54]. При этом они стимулируют проскальзывание смеси в канале, снижая как адгезию к металлу, так и разбухание экструдированного потока. Сведения о точном химическом составе и молекулярных весах этих фторполимеров в значительной степени конфиденциальны, но, в основном, они представляют собой сополимеры винилиденфторид-гексафторпропилен, иногда смешанный с полиэтиленоксидом [53]. Интересно, что все акриловые технологические добавки могут играть такую же роль, как фторуглероды, при экструзии пленок с раздувом из высокомолекулярного полиэтилена высокой плотности (ПЭВП). В патенте 1990 года указывается, что добавление примерно 0,1–0,8 %вес. технологической добавки в полимер позволяет получать высокоравнотолщинную пленку. Также сообщалось об уменьшении разрывов расплава [58].

## VI. Литература

1. D.L. Dunkelberger, History of the Development of Processing Aids for Polyvinyl Chloride, in *HiStory of Polymeric Composites*, R.B. Seymour and R.D. Deanin (eds.), VNU Science Press, Utrecht, The Netherlands, 1987, p. 177.
2. V.E. Malpass, R.P. Petrich, and J.J.T. Lutz, Polymeric Modifiers: Types, Properties and Performance, in *PVC Encyclopedia*, Vol. 3, L. I. Nass (ed.), Marcel Dekker Inc., New York, 1988, p. 391.
3. H.-Y. Parker and J.L. Allison, Processing Aids, in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology*, Index, H.F. Mark, N.M. Bikales, C.G. Overberger, and G. Menges (eds.), John Wiley & Sons, New York, 1990, p. 307.
4. D.L. Dunkelberger, Processing Aids for Polyvinyl Chloride, in *PlaStics Additives and Modifiers Handbook*, J. Edenbaum (ed.), Van Nostrand Reinhold, New York, 1992, Ch. 60.
5. H.-Y. Parker and D.L. Dunkelberger, *J. Vinyl Tech.*, 15, 62 (1993).
6. K.D. Bohme, High Polymeric Processing Aids for PVC, in *Plastic Additives*, R. Gacher and H. Muller (eds.), Hanser/Gardner, New York, 1996, Ch. 7.
7. F.N. Cogswell, *Pure Appl. Chem.*, 55, 178 (1983).
8. D.D. Dixon and M.E. Ford, U.S. Patent 4,137,280 (1978).
9. *Handbook of PVC Formulating*, E.S. Wickson (ed.), John Wiley & Sons, New York, 1993.
10. G.C. Portingell, Processing Properties, in *Particulate Nature of PVC*, G. Butters (ed.), Applied Science Publishers, London, 1982, Ch. 4.
11. R.J. Krzewski and E.A. Collins, *J. Macromol. Sci. Phys.*, B20, 444 (1981).
12. R.J. Krzewski and E.A. Collins, *J. Vinyl Tech.*, 3, 116 (1981).
13. R.J. Krzewski and E.A. Collins, *J. Macromol. Sci. Physics*, B20, 443 and 465 (1981).
14. E.I. Kosior and Z.H. Stachurski, *Br. Polym. J.*, 18, 94 (1986).
15. P.G. Faulkner, *J. Macromol. Sci.*, B11, 25 (1975).
16. R.W. Gould and J.M. Player, *Kunststoffe*, 69, 393 (1979).
17. Y.D. Lee and K.C. Cheng, *J. Appl. Polym. Sci.*, 30, 3605 (1985).
18. K.D. Bohme, *Angew. Makromol. Chem.*, 47, 243 (1975).
19. G. Menges and N. Berndtsen, *Kunststoffe*, 66, 735 (1976).
20. C.I. Chung, W.J. Hennessey, and M.H. Tusin, *Polym. Eng. Sci.*, 17, 9 (1977).
21. K. Tanaka and V. Uchiyama, Friction, Wear and Surface Melting of Crystalline Polymers, in *Advances in Polymer Friction and Wear*, Vol. 5 B, L.H. Lee (ed.), Plenum Press, New York, 1974, p. 499.
22. D.G. Flom, *J. Appl. Phys.*, 32, 426 (1961).
23. R.P. Steijn, Friction and Wear, in *Failure of Plastics*, W. Brostow and R. Conneliussen (eds.), Hanser/Gardner, New York, 1996, Ch. 19.
24. J. Huxtable, F.N. Cogswell, and J.P. Wiggles, *Plast. Rubb. Proc. Appl.*, 1, 87 (1981).
25. J.W. Teh, A.A. Cooper, A. Rudin, and J.L.H. Batiste, *Makromol. Chem., Macromol Symp.*, 29, 123 (1989).
26. G. Menges, N. Berndtsen, and J. Opfermann, *Plast. Rubber Proc. Appl.*, 4, 156 (1979).
27. F. Ide and K. Okano, *Pure Appl. Chem.*, 53, 489 (1981).
28. F.N. Cogswell, *J. Non-Newt. Fl. Mech.*, 2, 37 (1977).
29. S. Middleman, *Fundamentals of Polymer Processing*, McGraw-Hill, New York, 1977, Ch. 14.

30. R.I. Tanner, *J. Polym. Sci. Part, A2*(8), 2067 (1970).
31. W. Graessley, S. Glasscock, and R. Crawley, *Trans. Soc. Rheol.*, 14, 519 (1970).
32. U.K. Saroop, K.K. Sharma, K.K. Jain, A. Misra, and S. Maiti, *J. Appl. Polym. Sci.*, 38, 1421 (1989).
33. C.J.S. Petrie and M.M. Denn, *AIChE J.*, 22, 209 (1976).
34. J.L. White, *Appl. Polym. Symp.*, No. 20, 155 (1973).
35. J.J. Benbow and P. Lamb, *SPE Transactions*, 3, 7 (1963).
36. M.T. Dennison, *Trans. J. Plast. Inst.*, 35(120), 803 (1967).
37. R. Moynihan, D.G. Baird, and R. Ramanathan, *J. Non-Newt. Fl. Mech.*, 36, 255 (1990).
38. S.J. Kurtz, The Dynamics of Sharkskin Melt Fracture: Effect of Die Geometry, in *Proc. XIth Int. Congress on Rheology: Theoretical and Applied Rheology, Brussels, Belgium*, P. Moldenaers and R. Keunings (eds.), Elsevier Science, Amsterdam, 1992, p. 377.
39. S.Q. Wang, P. Drda, and Y. Inn, *J. Rheol.*, 40, 875 (1996).
40. R. Brochard and P.G. de Gennes, *Langmuir*, 8, 3033 (1992).
41. F. Kalika and M. Denn, *J. Rheol.*, 31, 815 (1987).
42. M. Denn, Surface-induced Effects in Polymer Melt Flow, in *Proc. XIth Int. Congress on Rheology. Theoretical and Applied Rheology, Brussels, Belgium*, P. Moldenaers and R. Keunings (eds.), Elsevier Science, Amsterdam, 1992, p. 45.
43. J.T. Lutz, Jr. and D.L. Dunkelberger (Eds.), *Impact Modifiers for PVC: The History and Practice*, John Wiley & Sons, New York, 1992.
44. H. Andreas, PVC Stabilizers, in *Plastics Additives*, 4th ed., R. Gachter and H. Muller (Eds.), Hanser/Gardner, New York, 1996, Ch. 4.
45. L. Meier, Plasticizers, in *Plastics Additives*, 4th Ed., R. Gachter and H. Muller (eds.), Hanser/Gardner, New York, 1996, Ch. 5.
46. M.C. Patterson and D.L. Dunkelberger, *J. Vinyl Technol.*, 16, 46 (1994).
47. C.A. Finch, *Polyvinyl Alcohol: Developments*, John Wiley & Sons, Chichester, U.K., 1992.
48. F.L. Marten, A. Famili, and J.F. Nangeroni, U.S. Patent 5,137,969 (1992).
49. E. Coker, U.S. Patent 3,997,489 (1976).
50. E.E. LaFleur, R.M. Amici, and W.J. Work, U.S. Patent 5,362,803 (1994).
51. R.M. Amici, E.E. LaFleur, and W.J. Work, U.S. Patent 5,378,759 (1995).
52. J.M. Brady and T.C.C. Diaz, U.S. Patent 5,605,960 (1997).
53. S.E. Amos, *Dynamar™ Technical Report No. 14*, Dyneon, A 3M-Hoechst Enterprise, Oakdale, MN, 1997.
54. A. Rudin, *J. Plast. Film Sheet*, 1, 189 (1985).
55. A. Rudin, H.P. Schreiber, and D. Duchesne, *Polym. Plast. Tech. and Eng.*, 29, 199 (1990).
56. A.V. Ramamurthy, *J. Rheol.*, 30, 337 (1986).
57. L. Van den Bossche, O. Georjon, T. Donders, K. Focquet, G. Dewitte, and J. Briers, *Dynamar™ Technical Report No. 16*, Dyneon, A 3M-Hoechst Enterprise, Oakdale, MN, 1997.
58. W.D. Heitz, U.S. Patent 4,963,622 (1990).

# ПОЛИМЕРНЫЕ СМЕСИ

## Том I: Систематика

Под редакцией  
Д.Р. Пола и К.Б. Бакнелла

Перевод с английского  
под редакцией  
проф., д-ра хим. наук В.Н. Кулезнева

ISBN 978-5-91703-006-7



Редактор *А.Н. Аввакумов*  
Верстка *В.Е. Королевой*  
Дизайн обложки *Р.В. Бабкиной*  
Корректор *О.Д. Камнева*

Издательство «Научные основы и технологии»  
197342, Санкт-Петербург, а/я 20  
Тел./факс: (812) 655-0837, URL: [ft-publishing.ru](http://ft-publishing.ru),  
e-mail: [mail@ft-publishing.ru](mailto:mail@ft-publishing.ru)

Подписано в печать 30.04.09. Формат 70×100<sup>1</sup>/<sub>16</sub>. Усл. п. л. 50,31  
Тираж 2000 экз. (1 завод — 500 экз.). Заказ №

Отпечатано с готовых диапозитивов в ГУП «Типография «Наука»»  
199034, Санкт-Петербург, 9 линия, 12