

ПРОГНОЗИРОВАНИЕ И ДИЗАЙН ФАЗОВОЙ МОРФОЛОГИИ СМЕСЕЙ ПОЛИМЕРОВ

Ю.П. Мирошников, профессор

кафедра Химии и физики полимеров и полимерных материалов им. Б.А. Догадкина

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

e-mail: miroshnikov@mitht.ru

Краткий обзор исследований, посвященных прогнозированию фазовой морфологии гетерогенных смесей полимеров с целью создания новых композиционных полимерных материалов. Обсуждаются работы, выполненные, в основном, на кафедре Химии и физики полимеров и полимерных материалов.
A brief review dedicated to prediction of phase morphologies of heterogeneous polymer blends with the aim of developing novel composite polymeric materials. The works discussed are performed mainly at the department of chemistry and physics of polymers and polymeric materials.

Ключевые слова: смеси полимеров, поверхностные явления, фазовая морфология.
Key words: polymer blends, interface phenomena, phase morphologies.

Введение

Смешение издавна являлось важнейшим способом получения новых материалов, так как в смеси, как правило, сочетаются свойства исходных компонентов. Возможности, которые открываются перед материаловедением, наглядно демонстрируются на примере сплавов металлов. Известно, что объем применения чистых металлов невелик по сравнению со сплавами, а в качестве конструктивных материалов, там, где главную роль играют механические свойства, чистые металлы применяются редко. Аналогичная картина наблюдается и в области полимеров, где количество индивидуальных полимеров, применяемых в изделиях, исчисляется несколькими десятками.

Поэтому получение смесей полимеров и создание на их основе новых материалов является магистральным направлением современной технологии переработки полимеров [1]. Использование различных сочетаний имеющихся полимеров при варьировании межфазных, вязкоупругих свойств компонентов и состава смеси обеспечивают получение сотен тысяч различных комбинаций, число которых значительно возрастает при переходе к многокомпонентным системам. Полимеры в большинстве случаев несовместимы друг с другом, что означает, что полученные смеси являются гетерогенными системами с развитой межфазной поверхностью. Их структура характеризуется многочисленными вариантами взаимного расположения фаз в объеме композиции, т.е. различными типами фазовой морфологии. В свою очередь, фазовая морфология является ключевым параметром, определяющим конечные свойства композиции. Маловероятно достижение успеха в этой области, если использовать только слепое комбинирование полимеров, т.е. метод проб и ошибок.

Это делает очевидным необходимость прогнозирования фазовой морфологии с целью создания новых композиционных полимерных материалов. Анализ этих вопросов и посвящена настоящая работа.

1. Фазовая морфология бинарных смесей полимеров

В отличие от классических эмульсий типа вода/масло или масло/вода, структура которых представляет собой капли одной фазы в матрице другой или два контактирующих альтернативных слоя (при полном разделении фаз), морфология полимерных смесей характеризуются большим разнообразием. Уже в ранних работах по структуре смесей полимеров обращали внимание на формирование при смешении частиц дисперсной фазы различной формы и ориентации. Дело в том, что при смешении в расплаве капли дисперсной фазы деформируются в потоке, принимая различные формы. Резко охладив расплав ниже температур плавления или кристаллизации полимерных компонентов, можно зафиксировать сформировавшуюся морфологию системы. Такая «замороженная» неравновесная структура в смесях термопластов с достаточно высокими температурами стеклования или плавления ($>100^\circ\text{C}$) является достаточно устойчивой при обычных температурах и может сохраняться в течение всего срока эксплуатации изделия. Фазовую морфологию смесей эластомеров также иногда можно зафиксировать, используя способы быстрой вулканизации (например, радиационный) при невысоких температурах.

На рис. 1 схематически изображены различные морфологии полимерных смесей на продольных и поперечных срезах цилиндров, полученных методом экструзии расплавов смесей полимеров с последующим резким охлаждением расплава.

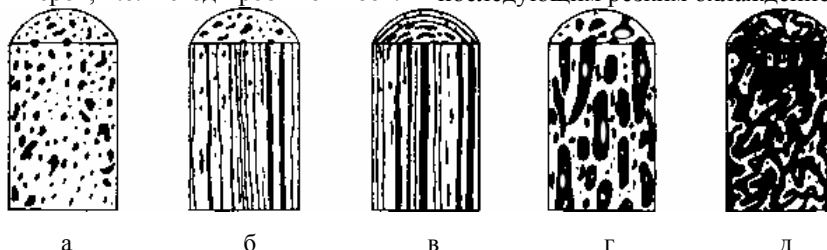


Рис. 1. Наиболее типичные образцы фазовой морфологии смесей полимеров, полученных экструзией: каплевая (а) и капельно-волокнистая (б); слоистая (в); капсулированная (г); взаимопроникающие фазы (д).

1.1. Прогнозирование типа морфологии бинарных смесей полимеров

В 1972 г. Ванозун [2] предложил полуколичественную теорию прогнозирования типа фазовых структур в смесях полимеров на основе межфазных и вязкоупругих свойств компонентов. Выделены три типа морфологии: капельно-волоконистая (рис. 1а, б); слоистая, или ленточная (в) и капсулированная (г). Параметрами, ответственными за формирование определенного типа морфологии, являются значения динамического (σ'_{12}) и статического (σ_{12}) межфазного натяжения, радиуса частиц дисперсной фазы (b) и первой разности нормальных напряжений (P_{ij}), характеризующей эластичность расплава:

$$\sigma'_{12} = \sigma_{12} + b_1 \frac{P_1 - P_2}{6} \quad (1)$$

В приведенной выше формуле Ванозуна подстрочные цифры обозначают соответствующие полимерные фазы. Прогнозирование типа морфологии по уравнению (1) основано на том, что образование капель (или волокон) одной фазы в другой возможно лишь при положительном значении динамического межфазного натяжения, т.е. при $\sigma'_{12} > 0$. В противном случае капли дисперсной фазы растекаются в слои. При образовании капель фазы 1 в матрице 2 это условие выполняется, когда разность $(P_1 - P_2)$ положительна.

Другими словами, если эластичность полимера дисперсной фазы 1 выше эластичности матрицы 2, то дисперсная фаза всегда будет распределена в непрерывной фазе в виде *дискретных частиц и/или волокон* (рис. 1а,б).

Однако предполагать обратное, т.е. образование капель менее эластичной фазы 2 радиусом b_2 в более эластичной фазе 1 (т.е. при $(P_1 - P_2) < 0$) неверно, так как положительное значение σ'_{12} реализуется лишь при условии

$$\sigma_{12} \neq b_1 \frac{P_1 - P_2}{6}$$

Поскольку для данной смеси функция нормальных напряжений и межфазное натяжение неизменны, то выполнение этого критерия зависит только от размера частиц:

$$b_2^{kp} \leq 6 \frac{\sigma_{12}}{P_1 - P_2} \quad (2)$$

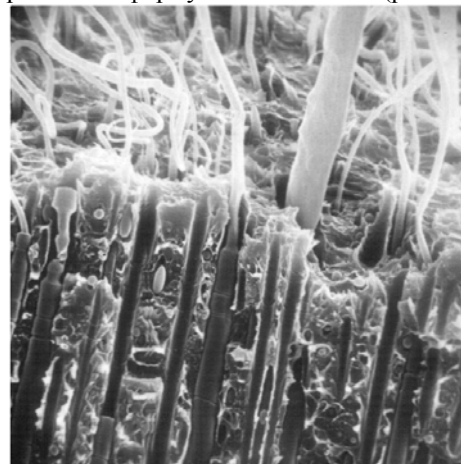
Подставив в этот критерий типичные для полимерных расплавов значения разности нормальных напряжений ($10^4 - 10^5$ Нм⁻²) и межфазного натяжения ($5 \cdot 10^{-3}$ Н/м), получим критический радиус частиц порядка $b_2 = 0.1 - 1.0$ мкм.

Таким образом, при диспергировании менее эластичной фазы 2 в более эластичной фазе 1 могут реализоваться два случая:

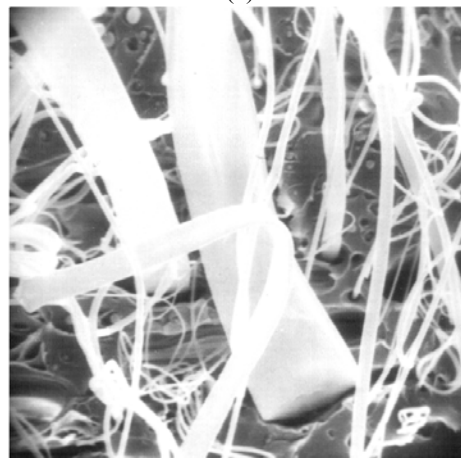
1) На начальных стадиях смешения, когда частицы дисперсной фазы 2 еще крупные, т.е. $b_2 > 1$ мкм, $\sigma'_{12} < 0$ и дисперсная фаза 2 образует в матрице 1 ленты или слои (*слоистая морфология*, рис. 1в).

2) Если процесс смешения достаточно эффективен и размер частиц опускается ниже критического ($b_2 < 1$ мкм), слои дробятся на дискретные капли и формируется устойчивая капельно-волоконистая морфология. Однако здесь капли менее эластичной фазы 2 могут захватывать мелкие фрагменты матрицы с образованием *композиционных (капсулированных)* частиц (рис. 1г).

Качественно теория Ванозуна хорошо согласуется с опытными данными. Так, в нашей работе [3] на примере смесей на основе эластомеров с различной эластичностью было показано, что более упругий компонент всегда образует капли или волокна в менее упругой матрице. В обратном случае формируются слоистые или композиционные частицы. На рис. 2 приведены полученные методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) микрофотографии поверхностей излома экструдатов двух смесей ПП/ПС [4], в которых вязкоупругие характеристики образцов ПП (дисперсная фаза) варьировали путем изменения их молекулярной массы. Если упругие свойства ПП превышали упругие свойства ПС, формировалась капельно-волоконистая морфология (рис. 2а). В противном случае частицы фазы ПП принимали форму лент или слоев (рис. 2б).



(а)



(б)

Рис. 2. СЭМ-микрофотографии изломов экструдатов смесей ПП/ПС 15/85. Волокнистый (а) и слоистый (б) типы морфологии при эластичности фазы ПП соответственно выше и ниже эластичности фазы ПС. Увеличение $\times 2000$.

1.2. Влияние первоначального расположения фаз

Использование в процессе переработки регулярных потоков, характеризующихся параллельными линиями токов и отсутствием переноса материала в направлениях, отличных от направления течения, позволяет получать смеси полимеров с соответствующей регулярной морфологией. К подобным потокам можно отнести течение при растяжении, простые сдвиговые течения (куэттовский, пуазейлевский). При этом, как подчеркивает в своей теории Ванозун, форма и распределение доменов дисперсной фазы в матрице определяется первоначальным расположением фаз. Рассмотрим несколько конкретных примеров с использованием пуазейлевского потока. Подобные эффекты можно реализовать, размещая в определенном порядке объемы дисперсной фазы в резервуаре плунжерного экструдера или капиллярного реометра. Морфология экструдатов при

этом практически сохраняет первоначальное регулярное взаимное расположение фаз. Понятно, что степень дисперсности системы после экструзии заметно повысится вследствие существенной деформации расплавов в сходящемся (конвергентном) потоке входовой зоны и в самом капилляре (формирующей насадке).

Коаксиальные (телескопические) морфологии

Отдельного внимания заслуживают слоистые телескопические морфологии [5–8], представляющие собой чередующиеся коаксиальные цилиндры, образованные альтернативными полимерными фазами (рис. 3). Способ получения таких структур заключается в экструзии пакета чередующихся пластин (пленок) двух или более полимеров через формирующее отверстие плунжерного экструдера или капиллярного реометра. Вследствие характерного параболического распределения скоростей в пуазейлевском потоке (рис. 4а), осевые порции материала движутся быстрее периферийных.

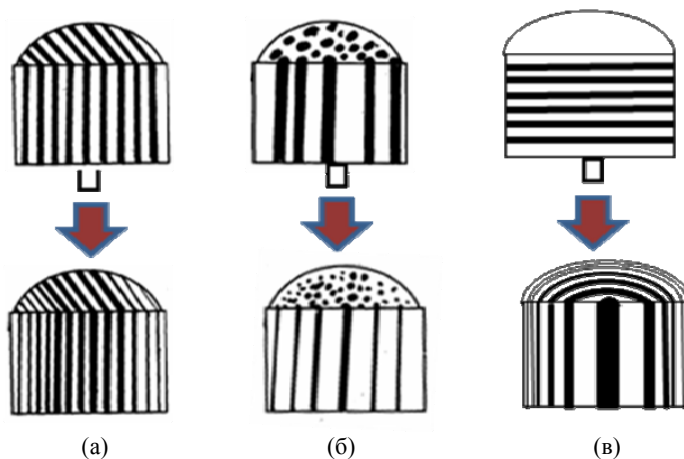


Рис. 3. Влияние первоначального расположения полимерных фаз в резервуаре реометра (верхний ряд) на морфологию экструдатов после экструзии (нижний ряд).

Тип морфологии: а – слоистый; б – капельно-волоконистый; в – слоистый (телескопический).

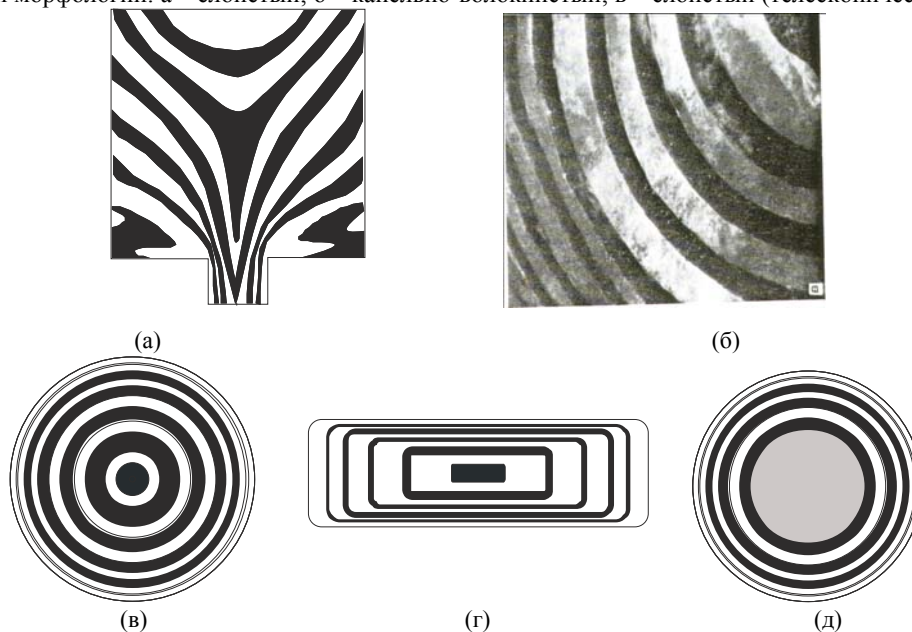


Рис. 4. Коаксиальные морфологии: а – схема втекания чередующихся пленок из резервуара в капилляр; б – поперечный срез с экструдата (смесь ПП/ПС 50/50). Изделия с многослойной структурой: в – цилиндр (прутки, волокна); г – лента (пленка); д – труба.

Получение и свойства смесей полимеров с телескопической морфологией детально проанализированы в работах [5–8].

Следует иметь в виду, что характерное распределение скоростей и напряжений сдвига в сдвиговых потоках сопровождается различной деформацией капель дисперсной фазы по сечению каналов. Так, на осевой линии пуазейлевского потока скорость сдвига равна нулю, а вблизи стенки она максимальна. Поэтому поперечные размеры доменов дисперсной фазы на периферии экструдата заметно меньше, чем вблизи осевой линии. По существу, распределение поперечных размеров капель в нормальном (диаметральном) сечении экструдата близко к распределению скоростей течения (или антибатно распределению градиента скорости сдвига) в канале.

Поскольку первоначальный объем доменов дисперсной фазы достаточно велик, сдвиговые напряжения намного превосходят межфазные напряжения, обеспечивая аффинную (или близкую к ней) деформацию системы. Это в сочетании с коротким временем пребывания расплава в поле напряжений не позволяет межфазным силам исказить первоначальную форму и взаимное расположение объемов второй фазы в матрице до солидации расплава.

1.3. Созэкструзия

Промышленная реализация рассмотренных выше принципов формирования упорядоченных фазовых морфологий в смесях полимеров позволяет получать широкую гамму гетерогенных материалов как для изделий массового применения, так и для специальных целей. В качестве примеров можно назвать би- и многокомпонентные волокна и многослойные пленки, в частности такие, в которых внутренний слой является вспененным, а два наружных – сплошными, многослойные емкости, шланги и т.п.

Наиболее распространенным способом промышленного производства таких материалов является созэкструзия [9]. Принцип действия этих установок заключается в совместной работе двух или более экструдеров, подающих различные полимерные расплавы на общую формующую насадку. Изменяя форму отверстия насадки и число каналов, питающих ее, можно варьировать как внешнюю форму экструдата (цилиндры, пластины и т.д.), так и число и форму слоев, образующих экструдат [9]. Метод созэкструзии используется также при производстве многослойных двух- и многофазных пленок и лент.

1.4. Взаимонепрерывные фазы (ВНФ)

Этот тип фазовой морфологии (рис. 1д) представляет большой научный и практический интерес. Дело в том, что смеси с такой структурой наиболее полно сочетают в себе свойства обоих компонентов. В маловязких эмульсиях повышение содержания дисперсной фазы до определенного уровня приводит, как правило, к резкому обращению фаз: дисперсная фаза становится непрерывной, а бывшая матрица – дисперсной фазой. В

расплавах смесей полимеров явление обращения фаз занимает солидный интервал составов, когда обе фазы остаются непрерывными. Эта промежуточная морфология является удивительно устойчивой и не разрушается при изменении интенсивности смешения и даже при довольно длительном отжиге.

Основным параметром, с помощью которого легко получить морфологию ВНФ, является состав смеси. Увеличение объема вводимой в матрицу дисперсной фазы сопровождается вначале соответствующим увеличением размера ее доменов. Причиной этого явления является рост числа столкновений пропорционально квадрату объемной доли дисперсной фазы (по Смолуховскому) [10]. Наконец, число частиц увеличивается настолько, что они сливаются в отдельные фрагменты, а затем и в единую фазу с очень большой поверхностью раздела (хорошая модель – губка с сообщающимися порами). Обычно смесь после приготовления охлаждают или вулканизируют, поэтому сформировавшаяся морфология фиксируется и сохраняется в материале или изделии сколь угодно долго.

При дальнейшем увеличении содержания вводимого компонента перемычки его непрерывной сетки (фазы) становятся все толще, а противоположной фазы – тоньше. Наконец, наступает полное обращение фаз. Описанные явления иллюстрируются схемой зависимости среднего диаметра частиц от состава смеси ПЭ/ПС (рис. 5). В области промежуточных составов формируется структура взаимопроникающих фаз (ВПФ).

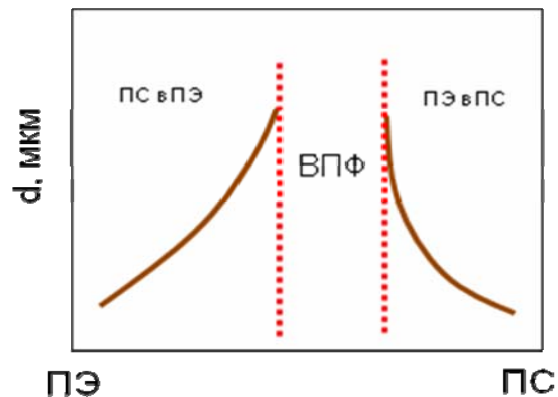


Рис. 5. Схематическая зависимость размера частиц дисперсной фазы от состава смеси. (ПЭ – полиэтилен, Пс – полистирол).

Надежные количественные критерии обращения фаз еще не найдены. Многие авторы соглашаются с тем, что качественным критерием является следующее элементарное соотношение:

$$\phi_1/\phi_2 \approx \eta_1/\eta_2, \quad (3)$$

где в качестве переменных фигурируют отношения объемных долей (ϕ) и вязкостей (η) смешиваемых компонентов. Это правило гласит [1], что при соотношении вязкостей фаз $\mu = 1$ структура ВПФ сформируется при примерно равном содержании компонентов. С другой стороны, чем ниже вязкость дисперсной фазы, тем

при меньшем содержании она перейдет в непрерывную. Эти качественные правила хорошо согласуются с опытными данными.

Тем не менее, понятно, что здесь не учтены еще многие параметры, влияющие на рассматриваемый эффект. Во-первых, это межфазное натяжение, благоприятствующее образованию анизометричных капель, которые, как показывает опыт, сначала участвуют в формировании первых фрагментов сетки. Во-вторых, это эластичность фаз, снижение которой приводит к качественно подобному эффекту. Наконец, параметры процесса смешения (особенно тип потока, скорость и напряжение сдвига) также могут повлиять на переход дисперсной фазы в непрерывную [11].

2. Многофазные полимерные смеси

Теория Ванозуна демонстрирует первостепенную важность межфазного натяжения при формировании морфологии бинарных смесей полимеров. Еще большую роль этот параметр играет в многокомпонентных гетерогенных системах.

2.1. Прогнозирование морфологии по Гаркинсу-Хоббсу

В отличие от бинарных систем с одной межфазной границей раздела и контактами типа 1-2 трехфазные системы характеризуются уже тремя границами раздела и тремя соответствующими типами контактов 1-2, 1-3 и 2-3. Это предполагает несколько вариантов взаимного расположения фаз (рис. 6). Если обозначить цифрами 1, 2, 3 соответственно основную дисперсную фазу, дисперсионную среду (матрицу) и полимер-добавку (третий полимер, или вторую дисперсную фазу), то обе дисперсные фазы могут формировать в матрице 2 индивидуальные дисперсии (а), фаза 1 может капсулировать частицы фазы 3 (б) или фаза 3 может капсулировать частицы фазы 1 (в) с образованием композиционных частиц типа ядро-оболочка.

Прогнозирование распределения фаз в процессе смешения тройных систем является очень важной задачей, поскольку оно определяет в конечном счете, свойства композиций. Априори ясно, что основную роль здесь играют соотношения между значениями межфазного натяжения.

Хоббс и сотр. [12], модифицировав уравнение Гаркинса, предложили использовать его для прогнозирования распределения фаз в полимерных системах, где несовместимые фазы 1 и 3 диспергированы в третьей фазе 2:

$$\begin{aligned} \theta_{31} &= \sigma_{12} - \sigma_{32} - \sigma_{13} \\ \theta_{13} &= \sigma_{32} - \sigma_{12} - \sigma_{31}. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь θ_{31} и θ_{13} , соответственно, коэффициенты растекания компонента 3 по компоненту 1 и компонента 1 по компоненту 3 в матрице 2. Растекание возможно при $\theta_{31} > 0$ или $\theta_{13} > 0$ (рис. 6 б, в). В противном случае компоненты 1 и 3 образуют в матрице 2 независимые дисперсии (рис. 6а). Сформулированное уравнением (4) правило гласит, что в многофазной системе граница раздела с более высоким межфазным натяжением всегда замещается границей раздела с более низким натяжением.

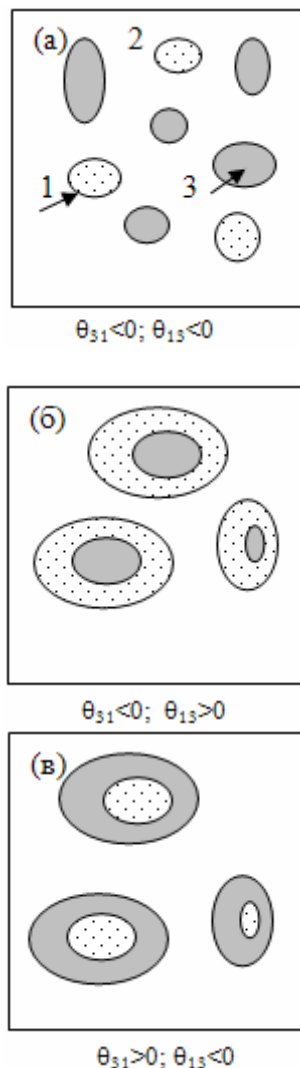


Рис. 6. Типы фазовой морфологии в трехфазных смесях полимеров.

В качестве примера проведем прогнозирование типов фазовой морфологии в тройных смесях ПС/ПММА/ПБТ (полистирол/полиметилметакрилат/полибутилентерефталат), воспользовавшись значениями межфазного натяжения, приведенными в табл. 1.

Таблица 1. Значения межфазного натяжения в бинарных смесях полимеров при 235°C.

Бинарная смесь	Межфазное натяжение, мН/м
ПММА/ПС	0.5
ПБТ/ПС	3.7
ПБТ/ПММА	3.0

С использованием уравнения (4) рассчитаем значения коэффициентов растекания для смеси ПС/ПММА/ПБТ 20/60/20. В соответствии с требованиями [12] дисперсной фазе ПС, матрице ПММА и второй дисперсной фазе ПБТ присвоим соответственно цифры 1, 2 и 3. Подставив в формулу значения межфазных натяжений, получим:

$$\theta_{31} = 05 - 3.0 - 3.7 = -6.2 \text{ мН/м};$$

$$\theta_{13} = 3.0 - 0.5 - 3.7 = -1.2 \text{ мН/м}.$$

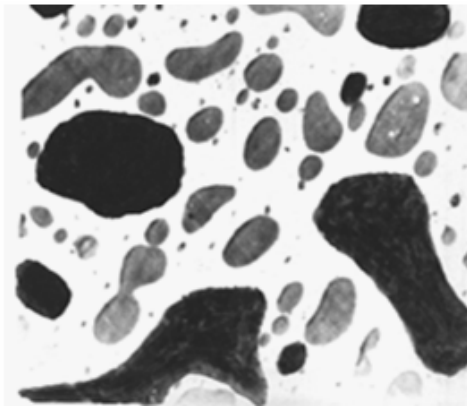
Поскольку оба коэффициента растекания меньше нуля, то дисперсные фазы ПС и ПБТ должны формировать в матрице ПММА неза-

висимые дисперсии, что и подтверждает микрофотография на рис. 7а). Теперь в этой системе заменим матрицу ПММА на матрицу ПБТ, сохранив соотношение компонентов (смесь ПС/ПБТ/ПММА 20/60/20):

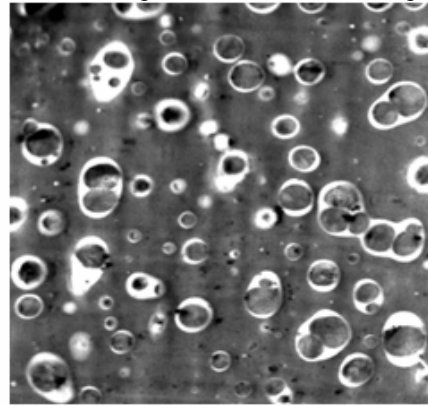
$$\theta_{31} = 3.7 - 3.0 - 0.5 = +0.2 \text{ мН/м};$$

$$\theta_{13} = 3.0 - 3.7 - 0.5 = -1.2 \text{ мН/м}.$$

В этом случае положительный знак коэффициента θ_{31} предполагает капсулирование фазой 3 (ПММА) фазы 1 (ПС). Микрофотографии морфологии рассмотренных смесей на рис. 7 полностью подтверждают адекватность прогноза.



(а)



(б)

Рис. 7. ТЭМ-микрофотографии ультратонких срезов смесей ПС/ПММА/ПБТ 20/60/20 (а) и ПС/ПБТ/ПММА 20/60/20 (б). Первая демонстрирует независимое распределение дисперсных фаз ПС и ПБТ в матрице ПММА, вторая – капсулирование фазы ПС фазой ПММА (светлые оболочки).

3. Взаимное влияние дисперсных фаз в тройных системах

Нами обнаружены и исследованы интересные эффекты, связанные с взаимным влиянием двух дисперсных фаз в процессе смешения расплавов трехфазных смесей полимеров, причем они значительно разнятся для систем с независимым распределением двух дисперсных фаз [13] и систем, в которых происходит их капсулирование [13, 14]. Ниже будут рассмотрены опытные данные с тройными смесями, некоторые свойства которых приведены в табл. 2.

3.1. Трехфазные смеси с независимым распределением фаз

В системах 1-3 (табл. 2) с независимым распределением двух дисперсных фаз в матрице ($\theta_{13} < 0$ и $\theta_{31} < 0$) введение небольших добавок третьего полимера в бинарную смесь сопровождается двумя сопряженными эффектами [13, 14]:

а) повышением степени дисперсности системы и одновременным переходом дисперсных фаз в непрерывные;

б) взаимным инициированием к переходу обеих дисперсных фаз в непрерывные.

Таблица 2. Вязкостные и межфазные характеристики исследованных трехфазных систем (скорость сдвига при смешении 16 с^{-1}).

№	Температура смешения, °С	Основная дисперсная фаза 1	Матрица 2	Вторая дисперсная фаза 3	Эффективная вязкость кПа·с 1/2/3	Коэффициенты растекания мН/м	
						θ_{31}	θ_{13}
1	190°С	ПММА	ПС	ПП	4.9/1.1/0.4	-3.2	-1.7
2	190°С	ПП	ПС	ПБТ	0.65/1.1/∞	-10.9	-11.3
3	190°С	ПП	ПС	Стеглосферы	0.65/1.1/∞	-10.9	-11.3
4	235°С	ПБТ	ПС	ПММА	0.2/0.4/1.6	+0.2	-6.2
5	235°С	ПК	ПС	ПММА	5.4/0.4/1.6	+0.4	-1.0

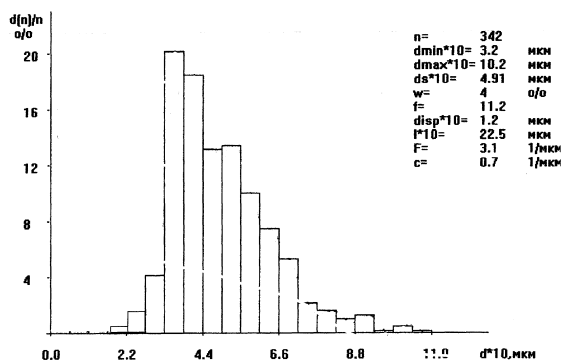
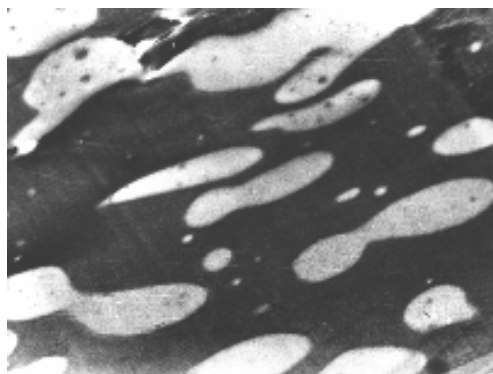
ПММА – полиметилметакрилат; ПС – полистирол; ПП – полипропилен; ПБТ – полибутилентерефталат; ПК – поликарбонат.

Так, введение в бинарную смесь ПММА/ПС 45/55 (фаза ПММА была дискретной) всего 0.5–1.0 масс.% ПП приводило к 3–6-кратному повышению степени дисперсности, сопровождавшемуся переходом дисперсной фазы ПММА в непрерыв-

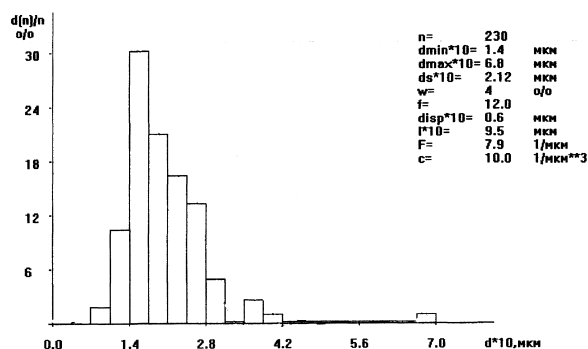
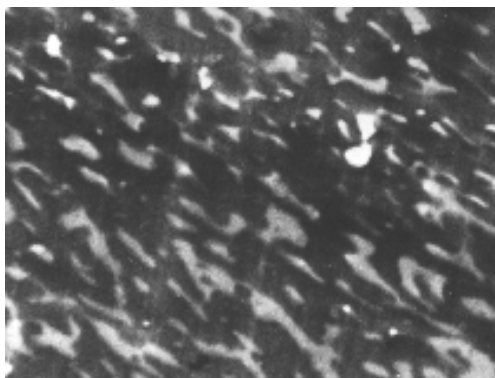
ную (рис. 8). Отметим, что степень дисперсности непрерывной фазы оценивали по размеру ее фрагментов на микрофотографиях. Сравнительные опыты по определению концентрации ПММА, соответствующей переходу его из дискретной фазы в

непрерывную, показали следующее. В бинарной системе ПММА/ПС эта концентрация составляет 48–50%, а в тройной в присутствии всего 1.0% ПП – только порядка 20%. Таким образом, введением

мизерных количеств третьего полимера можно существенно снизить концентрацию, при которой бывшая дисперсная фаза (в данном при-мере – ПММА) образует непрерывную фазу.



(а)

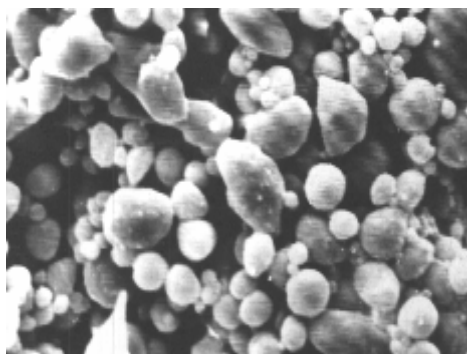


(б)

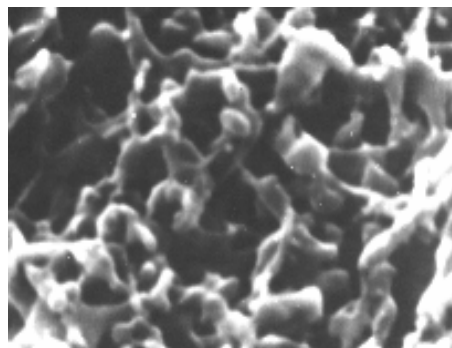
Рис. 8. ТЭМ-микрофотографии бинарной ПММА/ПС 45/55 (а) и тройной ПММА/ПС/ПП 45/54/1 (б) смесей. Рядом приведены соответствующие кривые распределения частиц фазы ПММА по диаметрам.

Прямые доказательства дискретности фазы ПММА в бинарных смесях ПММА/ПС и перехода ее в непрерывную фазу при введении всего 1% третьего компонента ПП были получены в опытах по селективному растворению матрицы ПС в циклогексане. При этом дезинтеграция образцов свидетельствовала об отсутствии непрерывной фазы ПММА (ПММА не растворяется в циклогексане),

тогда как сохранение их формы и целостности является непосредственным доказательством непрерывности фазы ПММА. Естественно, третий компонент ПП не должен находиться в непрерывной фазе. В качестве примера на рис. 9 приведены СЭМ-микрофотографии структуры бинарной ПММА/ПС 40/60 (а) и тройной ПММА/ПС/ПП 40/59/1 (б) смесей после полной экстракции фазы ПС.



(а)



(б)

Рис. 9. Микрофотографии СЭМ дискретных частиц ПММА в бинарной смеси ПММА/ПС 40/60 (а) и непрерывной фазы ПММА в тройной смеси ПММА/ПС/ПП 40/59/1 (б), полученных в результате селективной экстракции матрицы ПС циклогексаном. Увеличение $\times 8000$.

Первый снимок (рис. 9а) показывает дискретные частицы ПММА, декантированные после дезинтеграции образца бинарной смеси в цикло-

гексане. Второй снимок (б) иллюстрирует непрерывную фазу ПММА, образовавшуюся в результате введения в эту бинарную смесь всего 1% ПП.

Важно отметить, что обе внутренние фазы (в данном случае ПММА и ПП) взаимно стремятся вытеснить друг друга в непрерывные фазы. Так, в бинарной смеси ПП/ПС дисперсная фаза ПП переходила в непрерывную фазу при ее содержании 20%, а в тройной (в присутствии ПММА) – уже при 10%. При соответствующем соотношении компонентов, например, ПММА/ПС/ПП 25/60/15, все три фазы становятся непрерывными.

Представлялось важным выяснить влияние дозировки третьей фазы (ПП) на критическую концентрацию ПММА ($C_{\text{ПММА}}^*$), при которой ПММА переходит из дисперсной фазы в

непрерывную. Эти данные [14], полученные при использовании метода селективной экстракции фазы ПС для регистрации непрерывной фазы ПММА, представлены на рис. 10а, кривая 1.

Здесь экспериментальная кривая 1 разделяет области составов тройных смесей с непрерывной (над кривой) или дискретной (под кривой) фазой ПММА. Например, в тройной смеси, содержащей 30% ПММА и 2% ПП (содержание матрицы ПС составляет $100 - 30 - 2 = 68\%$), фаза ПММА является непрерывной, тогда как при увеличении дозировки ПП до 6% и прежнем содержании ПММА 30% она становится дискретной (дисперсной).

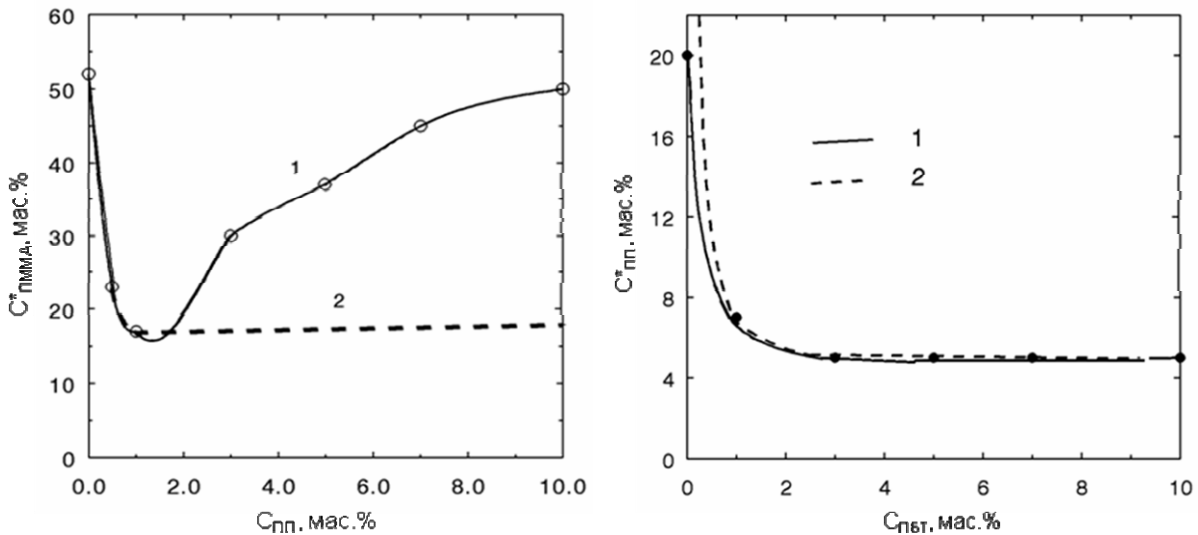


Рис. 10. Влияние содержания третьей фазы-добавки на концентрацию основной дисперсной фазы, при которой она переходит в непрерывную фазу в смесях ПММА/ПС/ПП (а) и ПП/ПММА/ПБТ (б).

Кривые 1 – эксперимент; кривые 2 – расчет по уравнению (5).

Анализ данных, представленных на рис. 10а, говорит о том, что наиболее эффективными являются малые (0.5–5%) добавки третьей фазы ПП. Так, если в бинарной смеси ПММА/ПС фаза ПММА становится непрерывной при ее концентрации 53% (точка на оси ординат), то в присутствии всего 1% ПП фаза ПММА становится непрерывной уже при 17–20%. Однако при повышении содержания ПП до 10 и более процентов его влияние практически нивелируется: переход ПММА в непрерывную фазу в тройной смеси происходит примерно при той же его концентрации, что и в бинарной композиции ПММА/ПС.

Для объяснения происхождения этого эффекта заменили жидкую в условиях смешения при 190°C фазу ПП на дисперсию твердых при этой температуре сферических частиц полибутилентерефталата (рис. 10б, кривая 1) диаметром порядка 2 мкм (система № 2, см. табл. 2). Качественно аналогичная кривая была получена и при использовании в качестве второй дисперсной фазы стеклосфер диаметром порядка 70 мкм (система № 3). Выбор твердых частиц ПБТ или стеклосфер в качестве компонентов этих тройных систем был обусловлен отсутствием эффектов капсулирования: оба коэффициента растекания, как и для системы № 1, были отрицательными (табл. 2).

Сравнение формы кривых 1 на рис.10 а и б

приводит к выводу о том, что реверсия эффективности жидких капель ПП связана с их коалесценцией вследствие увеличения концентрации этой фазы (см. рис. б). Твердые частицы ПБТ или стеклосферы не способны к слиянию, поэтому их эффективность не снижается с повышением их содержания.

Полученные экспериментальные данные позволили сформулировать механизм действия частиц третьей фазы, лежащий в основе двух обсуждаемых эффектов: взаимное «вытеснение» дисперсных фаз в непрерывные при одновременном повышении их степени дисперсности.

3.2. Механизм взаимного влияния фаз. Математическая модель

Механизм взаимного влияния дисперсных фаз в процессе смешения в расплавах объясним с использованием схемы, изображенной на рис. 11. Рассмотрим упрощенную схему явления. Представим себе некий статистический микрообъем расплава бинарной смеси ПП/ПС, где в матрице ПС диспергированы монодисперсные жидкие сферические домены ПП (рис. 11а).

Введение в этот микрообъем твердой сферической частицы ПБТ приведет к «уплотнению» капель ПП и слиянию некоторой их части, в пер-

вую очередь тех, что расположены близко к введенной частице, т.е. в микрообъеме V , ограниченном на рис. 11б пунктирной линией. Напомним, что контакты типа 1-3 между доменами ПБТ и ПП невыгодны вследствие отрицательных значений

коэффициентов растекания. Понятно, что эффект «уплотнения» и обусловленные им явления столкновения и слияния капель ПП убывают по мере удаления от частицы ПБТ и не будут ощущаться вовсе вне микрообъема V .

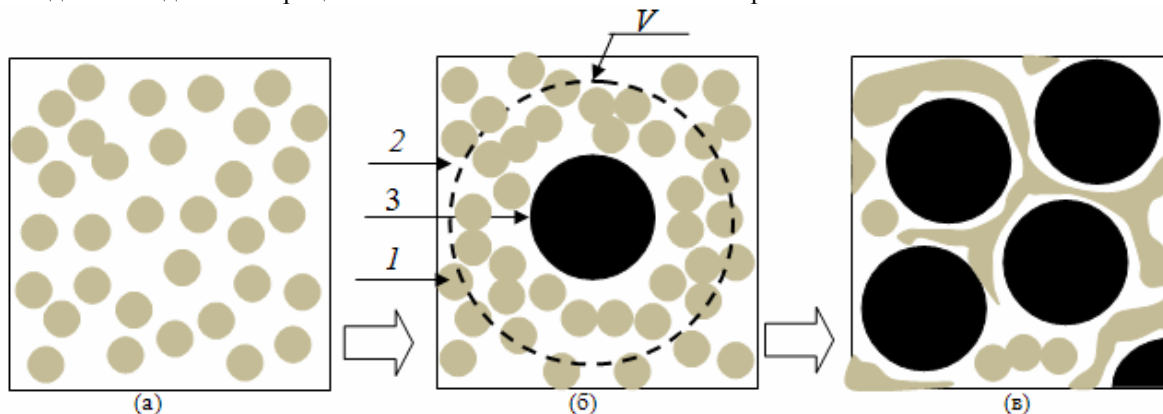


Рис. 11. Схема, поясняющая механизм действия твердых частиц третьего компонента ПБТ при введении их в бинарную эмульсию ПП/ПС: 1 – основная дисперсная фаза ПП, 2 – матрица ПС, 3 – третий полимер-добавка ПБТ. Пунктирной линией обозначен микрообъем V , в котором происходит коалесценция капель ПП при введении одной частицы ПБТ.

Под влиянием введенных частиц третьей фазы (в нашем примере – частиц ПБТ) капли основной дисперсной фазы ПП в микрообъемах V коалесцируют, приобретая неправильную (в общем случае – анизометричную) форму. При большом количестве введенных твердых частиц ПБТ микрообъемы V перекрываются. В итоге анизометричные фрагменты фазы ПП, окружающие частицы ПБТ, сливаются с образованием единой пространственной сетки (рис. 11в).

С использованием аппарата теории вероятностей и с учетом того, что порог перколяции для монодисперсных сфер равен 0.52, конечное выражение, устанавливающее связь между порогом перехода основной дисперсной фазы в непрерывную фазу и объемными долями обеих внутренних фаз (φ_1 и φ_3), записывается следующим образом [15]:

$$0.52 = \frac{1}{1 - \varphi_3} \left[(1 - e^{-k_2 \varphi_3}) \varphi_1 k_1 + \varphi_1 e^{-k_2 \varphi_3} \right] \quad (5)$$

Величина константы k_1 зависит от того, сколько частиц ПП сольются в процессе коалесценции и какой будет форма результирующей частицы (точнее – объем сферы ее вращения). Константа k_2 определяется отношением объема сферы V к объему частицы ПБТ. Расчеты с использованием экспериментальных данных показали, что для исследуемой смеси ПП/ПС/ПБТ $k_1 = 9.0$ и $k_2 = 89.0$.

Сопоставление экспериментальных (рис. 10, кривые 1) и рассчитанных по уравнению (5) (кривые 2) данных свидетельствует об адекватности разработанной математической модели для тройной системы с твердыми частицами третьей фазы. Естественно, что модель априори не предназначена для описания системы ПММА/ПС/ПП с тремя жидкими фазами. В этом случае (рис. 10а) хорошее согласие с экспериментом наблюдается

только в области малых дозировок ПП, когда его частицы еще не испытывают интенсивной коалесценции. Отметим, что вывод формулы (5) базировался на чисто геометрических соображениях, поэтому в ней отсутствуют материальные переменные, характеризующие в явной форме вязкоупругие и поверхностные свойства смешиваемых фаз.

Важно подчеркнуть практический вывод, следующий из анализа этих данных. Введение в смесь полимеров некоторых дисперсных наполнителей может существенно изменить фазовую структуру и свойства материала.

3.3. Тройные смеси полимеров с капсулированными фазами

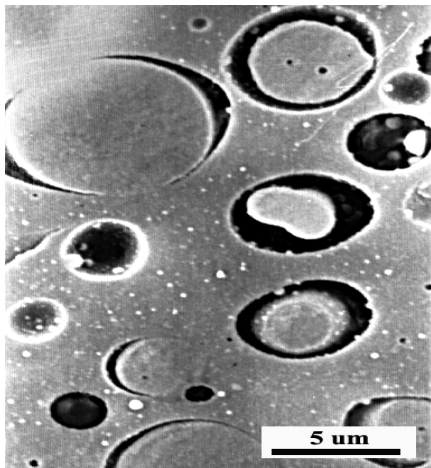
Закономерности формирования фазовой морфологии в тройных смесях расплавов полимеров, в которых одна из фаз капсулирует (обволакивает) другую, проанализируем на примере систем ПБТ/ПС/ПММА и ПК/ПС/ПММА (соответственно, системы 4 и 5, табл. 2). В обоих случаях коэффициенты растекания Θ_{31} больше нуля, поэтому ПММА должен капсулировать фазу ПБТ в системе 3 или фазу ПК в системе 4. Это подтверждается микрофотографиями, представленными на рис. 12.

При сравнимых составах тройные смеси с капсулированной морфологией существенно отличаются от рассмотренных ранее смесей с независимым распределением фаз. Если для последних характерны все три возможных типа взаимодействий между фазами 1-2, 1-3 и 2-3, то в капсулированных смесях с морфологией типа ядро-оболочка взаимодействия 1-2 отсутствуют (см. рис. 6б, в). Поэтому для оболочки ПММА матрицей является фаза ПС, тогда как для ядер ПБТ или ПК в наших смесях матрицей является фаза ПММА. Таким образом, тройные капсулированные системы можно рассматривать как

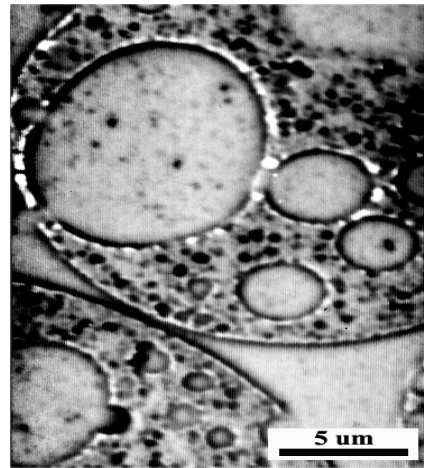
смеси двух бинарных композиций: (1-2) + (1-3). Это и определяет особенности фазовой морфологии таких систем.

Увеличение содержания как фазы ядер, так и оболочки приводит к ожидаемому увеличению общего размера композиционных частиц. В то же время изменение соотношения фаз ядро/оболочка сопровождается, на первый взгляд, неожиданными эффектами. Например, для композиционных частиц не характерно обращение фаз. Это связано с

положительным знаком коэффициента растекания Θ_{31} , означающим, что матрице ПС выгодно контактировать с фазой ПММА ($\sigma_{23} = 0.5$ мН/м), а не с фазой ПБТ, межфазное натяжение на границе с которой гораздо выше ($\sigma_{12} = 3.7$ мН/м). Поэтому даже при соотношении ПБТ/ПММА 99/1 ядро и оболочка не меняются местами: большие ядра ПБТ остаются окруженными очень тонким слоем фазы ПММА. Влияние соотношения компонентов в композиционных частицах иллюстрируют микрофотографии на рис. 13.

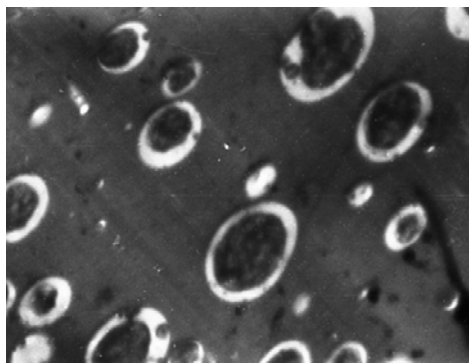


(a)

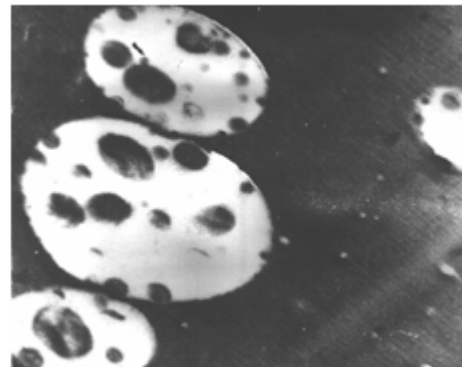


(б)

Рис. 12. СЭМ-микрофотографии тройных смесей 20/60/20 ПБТ/ПС/ПММА (а) и ПК/ПС/ПММА (б), в которых фаза ПММА капсулирует частицы ПБТ (а) или ПК (б). Частично экстрагированная фаза ПММА на снимках выглядит более темной.



(a)



(б)

Рис. 13. Влияние соотношения компонентов в композиционных доменах ядро/оболочка (ПБТ/ПММА) на их фазовую морфологию. Смесей ПБТ/ПС/ПММА 15/82/3 (а) и 5/75/25 (б). ТЭМ, увеличение $\times 6100$; светлые области принадлежат фазе ПММА, окружающей ядра ПБТ.

При соотношении ПБТ/ПММА 5/1 (рис. 14а) ПММА остается оболочкой (т.е., матрицей для фазы ПБТ). При увеличении соотношения ПБТ/ПММА сверх 1/1 ядра ПБТ начинают дробиться на более мелкие фрагменты (рис. 13б). Здесь обсуждаемый эффект аналогичен влиянию соотношения компонентов на размер частиц в бинарных смесях полимеров (см. рис. 5): снижение доли дисперсной фазы приводит к уменьшению размера ее частиц.

Путем изменения соотношения компонентов можно получить тройные смеси, в которых две или все три фазы станут непрерывными. При этом фаза ПММА неизменно будет обволакивать фазу ПБТ. Отмеченные особенности в полной мере относятся и к системе №5 ПК/ПС/ПММА (табл. 2). Анализ большого количества тройных смесей с капсулированными фазами позволил классифицировать их структуру на 5 морфологических типов, схематически изображенных на рис. 14.

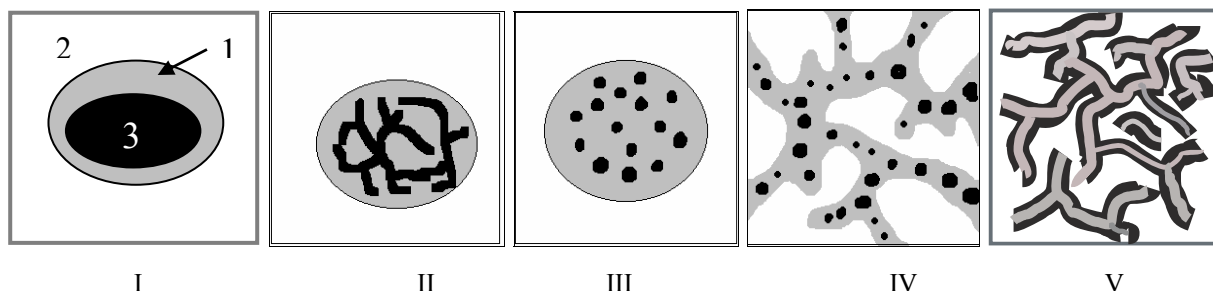


Рис. 14. Типы морфологий, формирующиеся в тройных смесях с капсулированием фаз.

Здесь I – единое ядро/оболочка; II – фрагменты непрерывной капсулированной фазы в частице капсулирующей фазы; III – дисперсия ядер в частице капсулирующей фазы; IV – дисперсия ядер в капсулирующем компоненте, образующим непрерывную фазу; V – все три фазы являются со-непрерывными.

4. Заключение. Перспективы практического использования

Гетерогенные смеси полимеров, в особенности многокомпонентные, предоставляют широкие возможности в плане создания новых материалов с необходимым комплексом свойств. Используя достаточно ограниченный круг крупнотоннажных полимеров, можно «конструировать» многофазные материалы, сочетающие в себе не только качества смешиваемых компонентов, но и обладающие новыми свойствами.

Фазовая морфология, наряду со свойствами и содержанием индивидуальных компонентов, является основным структурным параметром, ответственным за формирование конечных свойств материалов. В этой работе проанализированы современные способы прогнозирования, позволяющие на основе вязкоупругих и поверхностных свойств компонентов целенаправленно «конструировать» фазовую структуру смесей полимеров. К сожалению, пока практически отсутствуют подобные способы прогнозирования влияния фазовой морфологии на конечные свойства смесей. Здесь наука находится на этапе накопления и качественного осмысления и систематизации многочисленных и, в основном, пока разрозненных экспериментальных данных.

Не претендуя на полноту охвата, можно перечислить ряд направлений в разработке многофазных полимерных композиций, которые либо уже используются в промышленности, либо будут востребованы в ближайшем будущем. Так, многообещающим направлением представляется использование малых полимерных или неорганических добавок в многофазных системах с независимым распределением фаз (раздел 3.2) для

регулирования их степени дисперсности или для перевода полимера дисперсной фазы в непрерывную фазу при очень малом ее содержании в смеси. Такие материалы после селективной экстракции непрерывной фазы могут использоваться для производства различных фильтров или мембран. При использовании биосовместимых полимеров такие смеси можно использовать в качестве носителей для лекарств пролонгированного действия, а также для разработки пористых материалов для суставных и кожных протезов. В наших работах [15] продемонстрирована возможность производства пористых волокон с высокоразвитой поверхностью на основе тройных смесей полимеров. Такие волокна с адсорбированным в порах активным веществом могут быть использованы при разработке респираторов и других средств индивидуальной защиты населения.

Еще более обещающие перспективы открываются при использовании многокомпонентных гетерогенных смесей полимеров с капсулированными фазами (раздел 3.3). Использование каждого из типов морфологии, приведенных на рис. 14, может привести к разработке новых композиционных материалов с уникальными характеристиками. Особенно перспективными могут оказаться многофазные композиции на основе смесей эластомеров, поскольку здесь каждую из фаз можно достаточно легко модифицировать путем селективной вулканизации, пластификации, наполнения.

Работы в отмеченных перспективных направлениях проводятся под руководством автора силами студентов и аспирантов на кафедре Химии и физики полимеров и полимерных материалов имени Б.А. Догадкина.

ЛИТЕРАТУРА:

1. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. – М.: Химия, 1980. 304 с.
2. Vanjane H. Modes of dispersions of viscoelastic fluids in flow // J. Colloid Interface Sci. 1972. V. 40. P. 448–467.
3. Мирошников Ю.П., Камынина О.В. Влияние условий переработки на формирование фазовой структуры смесей эластомеров // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 9. С.1845–1851.
4. Мирошников Ю.П., Виллиамс Х.Л. Дисперсная структура и механические свойства экструдированных смесей полипропилен-полистирол // Высокомолек. соед. А. 1982. Т. 24. № 8. С. 1606–1615.
5. Мирошников Ю.П. Образование коаксиальной фазовой структуры в процессе экструзии смеси полимеров // Механика композиц. материалов и конструкций. 1984. № 4. С. 104–109.

6. Мирошников Ю.П., Гордей В.Л., Волошина Ю.Н. Влияние параметров фазовой структуры на текучесть полимерных смесей // Коллоидный журнал. 1990. Т. 52. № 2. С. 380–384.
7. Лу Денчун. Коаксиальная модель для исследования капиллярного течения смесей полимеров: дис. ... канд. хим. наук. – М.: МИТХТ, 1994. 160 с.
8. Мирошников Ю.П. Закономерности смешения и формирования фазовой структуры в гетерогенных полимерных системах: дис. ... д-ра. хим. наук. – М.: МИТХТ, 1998. 328 с.
9. Пол Д. / В кн. Полимерные смеси (под ред. Д. Пола и С. Ньюмена): пер. с англ. – М.: Мир, 1981. Т. 2. Гл. 16.
10. Miroshnikov Yu.P., Egorov A.K., Egorova M.V. Measuring of coalescence in polymer melt blends flowing through converging channels // J. Appl. Polym. Sci. 2011. V. 120. № 5. P. 2724–2733.
11. Мирошников Ю.П., Михайловская Т.Н., Кулезнев В.Н. Об обращении фаз при переработке смесей полимеров. // Коллоидный журн. 1981. Т. 43. № 1. С. 62–70.
12. Hobbs S.Y., Dekkers M.E.J., Watkins V.H. Effect of interfacial forces on polymer blend morphologies // Polymer. 1988. V. 29. № 29. P. 1598–1602.
14. Мирошников Ю.П., Летучий М.А., Lemstra P.J., Spoelstra A., Engelen Y.M. Морфология многофазных смесей полимеров. Формирование непрерывных фаз в тройных системах // Высокомолек. соед. А. 2000. Т. 42. № 7. С. 1200–1212.
13. Летучий М.А. Роль концентрационных и межфазных эффектов в формировании фазовых структур тройных гетерогенных смесей полимеров: дис. ... канд. хим. наук. – М.: МИТХТ, 2001. 199 с.
14. Матвиенко А.Н. Пористые материалы на основе трехфазных смесей полимеров: дис. ... канд. хим. наук. – М.: МИТХТ, 2008. 137 с.