

УДК 541.64:536.7

**ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ ФАЗОВОЙ СТРУКТУРЫ
И СВОЙСТВА СМЕСЕЙ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА
И ПОЛИКАРБОНАТА**

*Разинская И. Н., Галле Б. С., Отт Л. И., Бубнова Л. П.,
Батуева Л. И., Пупукина Н. И., Адамова Л. В.,
Штаркман Б. П.*

Изучены особенности формирования фазовой структуры в смесях ПММА с поликарбонатом в зависимости от их состава и молекулярной массы ПММА. Электронно-микроскопическим методом показано, что смесь двухфазная в области 0,5–99,5 вес.% поликарбоната, обращение фаз происходит при 50–70 вес.% поликарбоната. При содержании в смеси более 30 вес.% поликарбоната наблюдается переход от капельной дисперсии к ленточной, или слоевой, структуре, что вызывает появление жемчужного блеска. Комплекс свойств смесей определяется как их фазовой структурой, так и разрыхлением структуры фазы поликарбоната в смеси.

При исследовании смесей полимеров актуален вопрос о влиянии свойств исходных гомополимеров и условий их смешения на характер фазовой структуры смесей, который в конечном итоге определяет свойства таких систем.

Смеси ПММА и поликарбоната (ПК) в определенной области составов дают характерный эффект жемчужного блеска, который определил их практическое использование [1]. Нет сомнения в том, что причина появления этого эффекта лежит в особенностях фазовой структуры указанных смесей. Однако до сих пор вопрос этот детально не изучался, хотя он, несомненно, представляет интерес.

Цель настоящей работы — изучение особенностей формирования фазовой структуры смесей ПММА — ПК в зависимости от их состава, молекулярной массы ПММА и условий смешения, с одной стороны, и связь со свойствами смесей — с другой.

В работе использовали ПММА с $M \cdot 10^{-3} = 65, 90$ и 140 , ПК марки ПК-3 с $M = 30 \cdot 10^3$. Смеси полимеров получали механическим смешением компонент при комнатной температуре в смесителе типа «Биконус» с последующим гранулированием и литьем под давлением при 483 – 523 К в зависимости от состава. Образцы имели форму диска диаметром 70 мм и толщиной 3–4 мм.

Структуру смесей изучали электронно-микроскопическим методом на микроскопе марки ЭМВ-100Б. Исследовали ультратонкие срезы, полученные в двух плоскостях: параллельно и перпендикулярно направлению течения, которое определяли в соответствии со схемой заполнения формы расплавом [2]. Срезы имели естественный контраст, обусловленный разницей в оптической плотности ПММА и ПК ($d_{\text{ПММА}} = 1,18 \text{ г}/\text{см}^3$, $d_{\text{ПК}} = 1,20 \text{ г}/\text{см}^3$). Светлые участки на срезах соответствуют фазе ПММА, темные — ПК. Это было подтверждено селективным травлением.

Температуру стеклования T_g определяли методом ДСК в ячейке системы Дэвида, описанной в работе [3]. Скорость нагревания 2,8 град/мин.

Измерения диэлектрической проницаемости и фактора диэлектрических потерь проводили в двухэлектродной измерительной ячейке в диапазоне частот 50 – $1,5 \cdot 10^5$ Гц на мосте ТР-9701 при 293 – 453 К.

Релаксацию напряжений при переменной температуре изучали на модернизированном релаксометре системы Регеля [4]. Скорость повышения температуры 1,5 град/мин.

Реологические свойства определяли на капиллярном вискозиметре марки «Флюутест» в интервале скоростей сдвига 10^2 – 10^4 с^{-1} при 493 – 513 К. Наибольшую ньютоновскую вязкость η_0 определяли методом экстраполяции [5]. Правомерность такой экстраполяции для изученных смесей проверили сопоставлением прямых измерений вязкости при скорости сдвига $\sim 0,5 \text{ с}^{-1}$ на приборе ИИРТ с экстраполированными значениями. Расхождение измеренных и экстраполированных значений η_0 не превышало 1,5%.

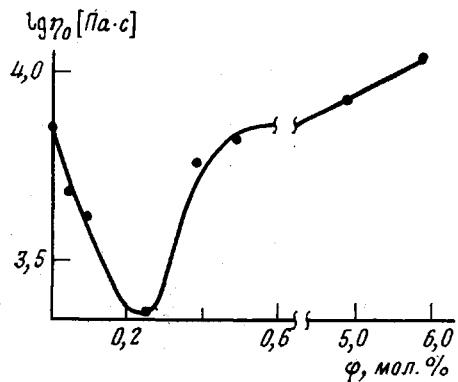


Рис. 1

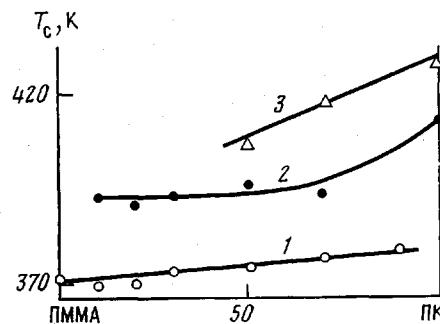


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость $\lg \eta_0$ от содержания φ ПК в смеси ($M_{\text{ПММА}} = 9,0 \cdot 10^4$, 493 К)

Рис. 2. Зависимости T_c от состава смесей для фазы ПММА (1) и фазы ПК (2), измеренные методом ДСК, и T_a фазы ПК, измеренной диэлектрическим методом при частоте 55 Гц (3) ($M_{\text{ПММА}} = 9,0 \cdot 10^4$)

Рис. 3. Зависимости плотности d смесей (1), аддитивного значения (2) и плотности фазы ПК (3) от состава ($M_{\text{ПММА}} = 9,0 \cdot 10^4$)

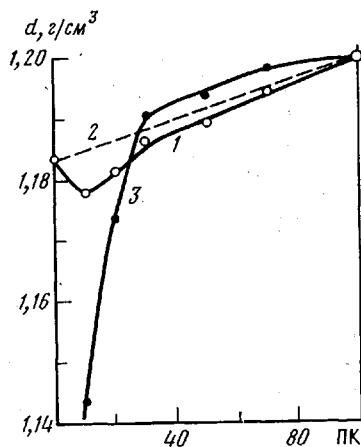


Рис. 3

Прежде всего необходимо было выяснить область составов существования двухфазных систем. Литературные данные относительно совместимости ПК и ПММА весьма разноречивы [6–8].

О фазовом состоянии смесей судили по величине светопропускания, электронно-микроскопическим методом, из измерений η_0 и по количеству независимых T_c . Как оказалось, независимо от молекулярной массы ПММА (в изученных пределах) двухфазность смесей электронно-микроскопически обнаруживается в области 0,5–99,5 вес. % ПК. Мутность смесей становится заметной, начиная с 0,2–0,4 вес. % ПК, а при концентрации ~5 вес. % ПК светопропускание падает до 40%, т. е. визуально смесь становится совершенно непрозрачной¹.

На рис. 1 приведена зависимость $\lg \eta_0$ от содержания ПК в смеси при 493 К. Как видно, резко выражен минимум вязкости при 0,25 вес. % ПК. Известно [9, 10], что падение вязкости наблюдается при расслаивании бинарной смеси полимеров, когда новая фаза выделяется в виде высокодисперсной эмульсии. Это явление обусловлено понижением энергии когезии несовместимых полимеров. Продолжающееся при увеличении содержания ПК расслаивание системы, способствуя уменьшению степени дисперсности, т. е. уменьшая поверхности раздела фаз, ведет к нарастанию вязкости.

Таким образом, пределы взаимной растворимости ПК и ПММА составляют доли процента (0,2–0,5 вес. %), т. е. указанные полимеры практически несовместимы.

¹ Аналогичные данные получены нами при смешении ПММА и ПК в общем растворителе – хлороформе.

Методом ДСК двухфазность смесей обнаруживается в области концентраций 10–90 вес.% ПК, т. е. тогда, когда размеры внутренней фазы составляют десятые доли мкм. На рис. 2 представлены зависимости T_c фаз ПММА и ПК в смесях. Обращает на себя внимание значительное снижение T_c фазы ПК (до 20°) в отличие от ПММА, где T_c практически не изменяется, увеличиваясь всего на 5–7°.

Уменьшение T_c фазы ПК, по нашему мнению, связано с особенностями структуры этого полимера. Известно, что ПК на основе бисфенола А – аморфный полимер. Однако при его нагревании, связанным с переработкой, в нем наряду с близким порядком появляются упорядоченные области дальнего порядка, объемная доля которых достигает десятков процентов [11].

Следовательно, ПК и в исходном аморфном состоянии имеет достаточно высокую степень порядка. Смешение его с ПММА приводит, по-видимому, к разрыванию надмолекулярной структуры ПК. Это подтверждается снижением плотности смеси (рис. 3, кривая 1). Если рассчитать плотность фазы ПК, предположив, что плотность фазы ПММА остается неизменной и справедливо предположение об аддитивности плотностей компонент в смеси, то полученная зависимость плотности фазы ПК от состава смеси оказывается немонотонной (рис. 3, кривая 3): в области до 70 вес.% ПК плотность ПК уменьшается на ~0,8%, по мере разбавления смеси ПММА до 10 вес.% ПК она уменьшается на ~5%. Следовательно, присутствие ПММА оказывает существенное влияние на характер структуры ПК, особенно при небольшом содержании последнего.

О фазовом состоянии смесей полимеров можно получить информацию из исследований диэлектрической релаксации. С этой точки зрения наибольший интерес представляет анализ высокотемпературных областей диэлектрической релаксации, так называемые α -переходы, обусловленные сегментальным движением макроцепей и характеризуемые высокой степенью меж- и внутрицепной кооперативности [12].

Области α -потерь в ПММА и ПК лежат в неперекрывающихся температурных интервалах (при частотах до 200 Гц): вблизи 390 К для ПММА и 415 К для ПК. Их следует рассматривать как результат поляризации полярных групп – COO в звеньях ПММА и ПК с энергией активации 85 и 580 кДж/моль соответственно, сопровождающей переход через температуру стеклования.

На рис. 4 представлены температурные зависимости диэлектрических потерь ϵ'' для ПММА, ПК и их бинарных смесей при частоте 55 Гц. Как видно, для фазы ПММА температуры α - и β -переходов (T_α и T_β) практически не изменяются при добавлении ПК, что согласуется с приведенными выше результатами измерений T_c методом ДСК.

Измерения частотных зависимостей ϵ'' при разных температурах позволили рассчитать основные параметры диэлектрической релаксации – фактор диэлектрических потерь ϵ_m'' , время релаксации τ и энергию активации процесса релаксации ΔE .

Высота α -пика ПК в ~3 раза ниже $\alpha\beta$ -потерь ПММА и находится в существенно более высокой области температур (выше 420 К), поэтому можно полагать, что основной вклад в область диэлектрических потерь смесей при температурах ниже 393 К вносят $\alpha\beta$ -потери ПММА. На рис. 5 приведены зависимости от состава смесей $\lg \tau$ и ϵ_m'' при 393 К, т. е. для фазы ПММА. Там же приведена аналогичная зависимость ΔE . Как видно, кинетические и равновесные параметры диэлектрической релаксации ПММА или почти не изменяются (ΔE , $\lg \tau$) или изменяются аддитивно (ϵ_m''), что свидетельствует о практической независимости подвижности цепей ПММА от наличия в смеси второго полимера – ПК.

Иначе ведет себя ПК: T_α фазы ПК линейно уменьшается по мере добавления к нему ПММА (рис. 2, кривая 3). Следовательно, подвижность цепей ПК в смеси облегчается, что может быть связано с разрывлением структуры фазы ПК.

Следовательно, в двухфазных смесях ПММА и ПК структурный характер и свойства фазы ПК значительно отличаются от существующих в ис-

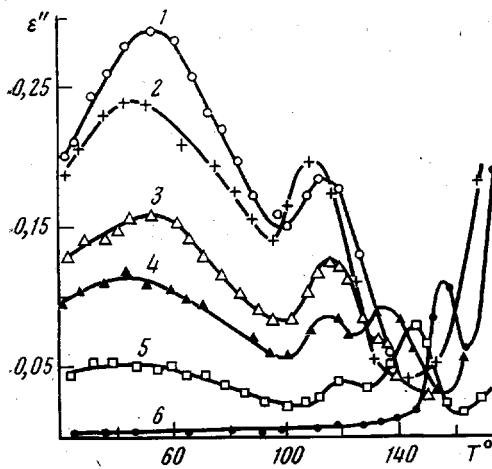


Рис. 4. Температурные зависимости ϵ'' ПММА (1), ПК (6) и их смесей, содержащих 90 (2), 70 (3), 50 (4), 30 вес.% ПММА (5)

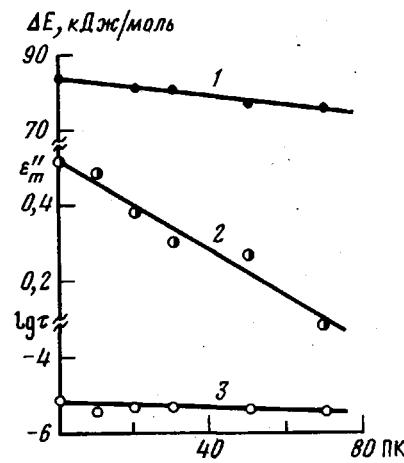


Рис. 5. Зависимости ΔE (1), ϵ''_m (2), $\lg \tau$ (3) фазы ПММА $M=9,0 \cdot 10^4$ от состава смеси при 393 К

ходном полимере, в то время как фаза ПММА не претерпевает заметного изменения.

Остановимся далее подробнее на зависимостях фазовой структуры смесей от их состава. На рис. 6 приведены электронно-микроскопические фотографии смесей ПММА и ПК разного состава.

До 30 вес.% ПК внешней фазой является ПММА, внутренней — ПК. При дальнейшем увеличении содержания ПК по фотографиям трудно установить, какой из полимеров образует внешнюю, а какой внутреннюю фазу. Известно, что непрерывная фаза выходит на поверхность образца. Для определения характера поверхности использовали травление ее селективными растворителями. В качестве таковых были выбраны метилметакрилат (ММА) и уксусная кислота — растворители ПММА и четыреххлористый углерод — растворитель ПК. Поверхность образцов, содержащих 30 и 50 вес.% ПК, растворяется под действием MMA и уксусной кислоты, CCl_4 не оставляет на ней никаких видимых следов. Следовательно, до 50 вес.% ПК внешней непрерывной фазой является ПММА. Поверхность образца, содержащего 70 вес.% ПК, растворяется в CCl_4 , т. е. ПК находится во внешней фазе. Таким образом, инверсия фаз в изученных смесях происходит между 50 и 70 вес.% ПК.

Обращает на себя внимание переход от структуры капельной дисперсии при содержании в смесях до 30 вес.% ПК к ленточной, или слоевой дисперсии при 50 и 70 вес.% ПК. Именно в этой области составов в смесях обнаруживается своеобразный жемчужный блеск. Известно [13], что характерный блеск натурального жемчуга определяется его слоистой структурой, образованной чередующимися параллельными тонкими слоями веществ с различными показателями преломления. При этом чем больше отношение линейных размеров внутреннего слоя к его толщине, тем более четко проявляется перламутровый эффект [14].

Учитывая явно выраженную слоистость смесей и весьма ощущимую разницу в коэффициентах преломления ПК и ПММА (1,59 и 1,49 соответственно), можно полагать, что жемчужный блеск в области составов 50–70 об.% ПК определяется особенностью фазовой структуры смесей. К аналогичному заключению о связи своеобразного блеска смесей ПММА и ПС с их ленточной фазовой структурой пришел автор работы [15].

Рассмотрим условия формирования слоистой структуры смесей ПММА и ПК. Известно [16], что для формирования такой структуры необходим большой размер частиц внутренней фазы (>1 мкм) и большие напряжения сдвига ($>10^5$ Па).

Размер же частиц внутренней фазы в смесях полимеров определяется их составом и отношением вязкостей смешиваемых полимеров μ . При этом

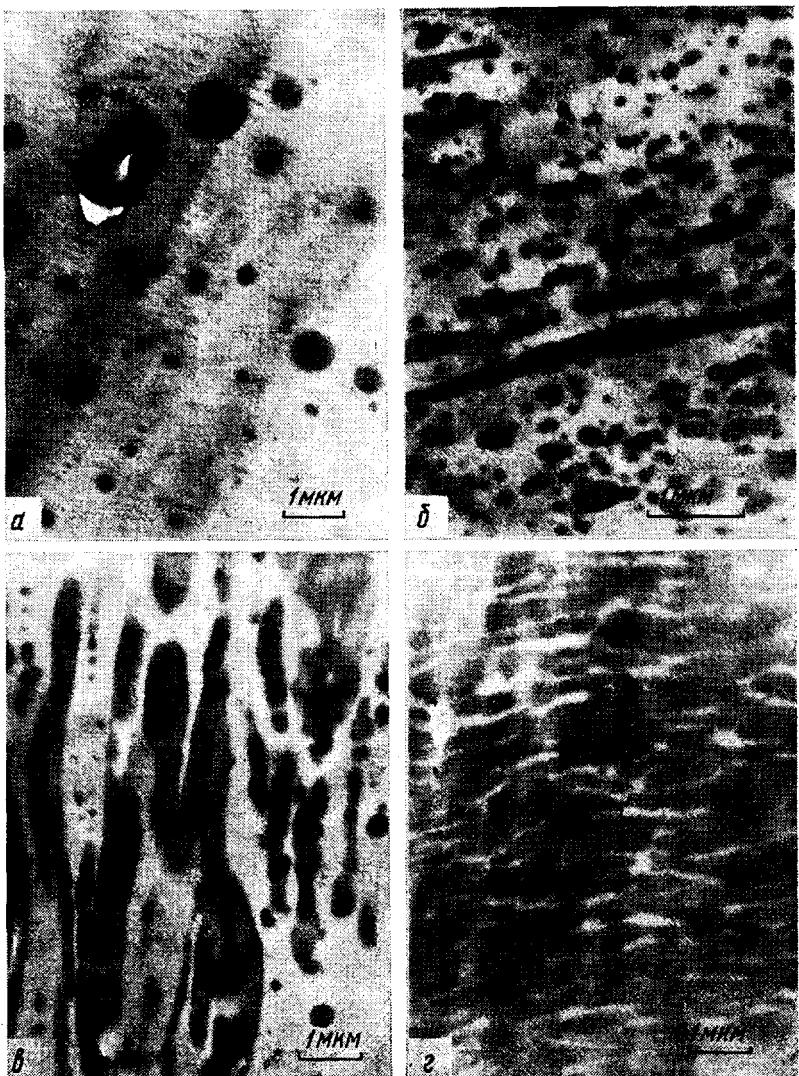


Рис. 6. Электронно-микроскопические снимки смесей с содержанием ПК 10 (а), 30 (б), 50 (в) и 70 вес. % (г)

область максимального размера частиц лежит в области равных составов, а размер частиц тем больше, чем сильнее μ отличается от единицы [16], т. е. чем больше разница в вязкостях смешируемых полимеров.

В свою очередь μ определяется ММ полимеров, в этом случае ПММА, и напряжениями сдвига при литье под давлением, так как расплавы обоих полимеров — псевдопластичные жидкости — и их вязкость существенно зависят от напряжения сдвига τ . Вязкость изученного нами образца ПК выше вязкости ПММА при $M=1,4 \cdot 10^5$. При этом псевдопластичность ПММА выше псевдопластичности ПК. Это характеризуется степенью удаленности от единицы показателя $n=d \lg \tau / d \lg \gamma$; например, при 503 К для ПК $n=-0,66$, для ПММА $n=0,30-0,40$ (в зависимости от ММ). Следовательно, увеличение τ при литье под давлением способно лишь увеличить разницу между вязкостями ПММА и ПК.

Таким образом, получению слоистой структуры в смесях ПММА с ПК способствует уменьшение молекулярной массы ПММА и увеличение напряжений сдвига при получении изделий методом литья под давлением. Последнее может достигаться уменьшением температуры литья, усложнением литьевой формы и литниковой системы (увеличением ее длины и уменьшением диаметра), а также уменьшением температуры формы [2].

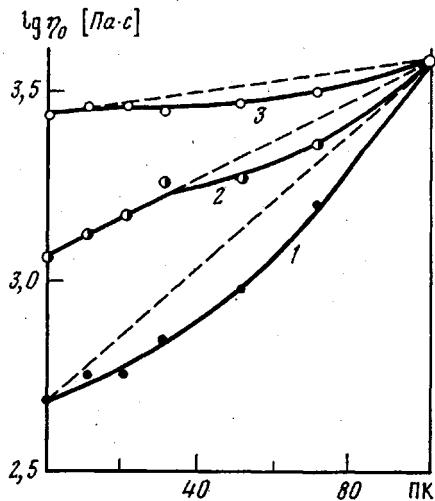


Рис. 7

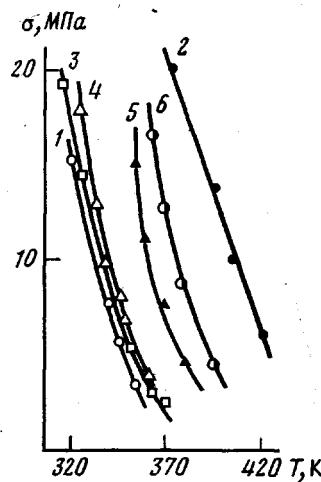


Рис. 8

Рис. 7. Зависимости $\lg \eta_0$ от состава смесей для образцов ПММА с $M = 6,7 \cdot 10^4$ (1), $9 \cdot 10^4$ (2) и $1,4 \cdot 10^5$ (3) при 503 К. Штриховые линии – аддитивные значения $\lg \eta_0$

Рис. 8. Области работоспособности ПММА (1), ПК (2) и смесей, содержащих 20 (3), 30 (4), 50 (5), 70 вес. % ПК (6)

Предсказание концентрационной зависимости реологических свойств расплавов двухфазных смесей полимеров на основании свойств исходных компонентов весьма затруднительно из-за существенного влияния особенностей фазовой структуры [17, 18]. Для того чтобы избежать изменения последней в процессе реологических измерений, целесообразно проводить их при напряжении сдвига $\tau \rightarrow 0$, т. е. оценить наибольшую ньютоновскую вязкость η_0 .

На рис. 7 представлены концентрационные зависимости $\lg \eta_0$ смесей при 503 К для образцов ПММА разной ММ.

Как видно, значение $\lg \eta_0$ смесей ниже аддитивных при содержании в них более 10–15 вес. % ПК, т. е. при достаточной удаленности как от области инверсии фаз, так и от области перехода капельной дисперсии к ленточной, или слоевой структуре. Такой характер зависимости вряд ли можно интерпретировать однозначно из-за влияния множества факторов на реологическое поведение смесей [18]. Практически важно, что вязкость изученных смесей не только не превышает, но даже существенно ниже аддитивных значений.

Аномалия вязкости, характеризуемая показателем n , остается на уровне ПММА вплоть до области обращения фаз (50–70 вес. % ПК). Только после того, как ПК выходит во внешнюю фазу, аномалия вязкости смесей уменьшается, приближаясь к значению n , характерному для ПК. Величина разбухания струи смеси с 50 вес. % ПК близка к аддитивной величине 1,10 по сравнению с 1,23 для ПММА и 1,02 для ПК.

Таким образом, переработка изученных смесей в изделия общепринятым методом литья под давлением не должна вызывать осложнений, так как величина вязкости расплава, характер проявления аномалии вязкости и эластичность расплава не превышает значений для исходных полимеров.

Для оценки области напряжений и температур, в которой материал медленно релаксирует и потому проявляет явно выраженную твердость, определяли так называемые области работоспособности смесей [19]. На рис. 8 приведены кривые, ограничивающие области работоспособности ПММА, ПК и их смесей разного состава. Как видно, до 30 вес. % ПК границы областей работоспособности смесей практически совпадают с наблюдаемыми для ПММА. Это та область составов, где ПММА находится во внешней фазе. При инверсии фаз граница работоспособности повышается и сдвигается к области работоспособности чистого ПК.

Параметры релаксации и средняя свободная энергия смешения смесей ПММА и ПК

Содержание ПК, вес.%	σ_∞ , МПа	U_p , кДж/моль	Δg_x , Дж/г	Содержание ПК, вес.%	σ_∞ , МПа	U_p , кДж/моль	Δg_x , Дж/г
0	0,27	54,0	-	50	0,60	46,1	-0,5
10	-	-	-2	70	0,71	41,5	-1
20	0,28	53,6	-1	100	0,80	56,1	-
30	0,28	54,0	-0,2				

Расчет параметров релаксации U_p (мольная энергия активации процесса релаксации) и σ_∞ (равновесное напряжение при $T \rightarrow \infty$) для смесей ПММА и ПК разного состава показал (таблица), что процессы релаксации определяются матричным полимером, т. е. полимером, находящимся во внешней фазе. Так, до содержания 30 вес.% ПК параметры релаксации смесей равны найденным для чистого ПММА. При переходе к области инверсии фаз и далее, когда внешней фазой становится ПК, σ_∞ начинает увеличиваться, оставаясь, однако, ниже значений σ_∞ для исходного ПК. При этом U_p уменьшается и проходит через минимум при 70 вес.% ПК в смеси. Учитывая, что U_p характеризует способность к перегруппировкам элементов структуры в процессах релаксации [19], следует сделать заключение о более глубокой релаксации ПК в смеси по сравнению с исходным полимером. Этот результат согласуется с выводом о разрывлении структуры ПК в смеси, к которому мы пришли в результате измерений температур переходов методами ДСК и диэлектрической релаксации.

Таким образом, область работоспособности двухфазных смесей определяется тем полимером, который находится во внешней фазе. Разрывление структуры ПК приводит к тому, что границы работоспособности смесей, содержащих ПК во внешней фазе, оказываются ниже, чем у чистого ПК.

Возможность практического использования материалов на основе смесей несовместимых полимеров определяется их устойчивостью во времени. Об устойчивости смесей ПММА и ПК судили по величине средней свободной энергии смешения Δg_x , которую рассчитывали по методу, описанному в работе [20]. Значения Δg_x оказались отрицательными во всей области составов (таблица). Наличие участка кривой зависимости Δg_x от состава, выпуклого вверх (20–50 вес.% ПК), свидетельствует о стремлении системы к расслаиванию. Однако высокая вязкость смесей препятствует этому. Смеси ПММА и ПК метастабильны и могут находиться в таком состоянии сколь угодно долго, что подтверждается данными по тепловому старению смеси ПММА и ПК состава 1:1. Нагревание смеси при 373 К в течение более 200 ч не приводит к заметному изменению внешнего вида и основных физико-механических и физико-химических свойств указанных смесей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Brit. Plast., 1972, v. 45, № 1, p. 14.
2. Лапшин В. В. Основы переработки термопластов литьем под давлением. М.: Химия, 1974. 270 с.
3. Уэндландт У. Термические методы анализа. М.: Мир, 1978, с. 255.
4. Регель В. Р., Бережкова Г. В. Заводск. лаб., 1959, т. 25, № 1, с. 101.
5. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977, с. 178.
6. Kohman Z., Wielgosz Z., Antychowicz H. Polymer, 1976, v. 21, № 6, p. 258.
7. Polanska H., Kooototo T., Kawai T. Polymery, 1980, v. 25, № 10, p. 365.
8. Gardlun Z. G. Polymer Preprints, 1982, v. 23, № 1, p. 258.
9. Вершинин Л. В., Клыкова В. Д., Кулезнев В. Н., Кандырин Л. Б., Тихонова С. Ю. Коллоидн. ж., 1982, т. 44, № 2, с. 318.
10. Клыкова В. Д., Яновский Ю. Г., Виноградов Г. В., Кулезнев В. Н., Брицикий В. И., Вершинин Л. В., Царева Л. Г. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 2, с. 85.
11. Смирнова О. В., Ерофеева С. Б. Поликарбонаты. М.: Химия, 1975, с. 103.
12. Афанасьевна Н. В., Борисова Т. И., Чичагова Е. Р., Шевелев В. А., Титова Н. В., Елисеева В. И. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 5, с. 1027.
13. Pinsky J. Modern Packaging, 1972, v. 45, № 4, p. 57.
14. Шайковская И. В., Губина Л. Н., Ваенкевич В. В. Лакокрасочные материалы и их применение, 1982, № 3, с. 50.
15. Ван Оузен Х. В кн.: Полимерные смеси/Под ред. Пола Д., Ньюмана С. М.: Мир, 1981, с. 373.

16. Кулезнёв В. Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980. 304 с.
17. Чанг Дей Хан. Реология в процессах переработки полимеров. М.: Химия, 1979, с. 188.
18. Романкевич О. В., Жила Т. И., Забелло С. Е., Склар Н. А., Френкель С. Я. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 11, с. 2282.
19. Аскадский А. А. Физикохимия поликарбонатов. М.: Химия, 1968, с. 56.
20. Гагер А. А., Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 12, с. 2690.

Поступила в редакцию
27.VI.1983

PHASE STRUCTURE AND PROPERTIES
OF POLYMETHYL METHACRYLATE — POLYCARBONATE BLENDS

*Razinskaya I. N., Galle B. S., Ott L. I., Bubnova L. P.,
Batueva L. I., Pupukina N. I., Adamova L. V., Shtarkman B. P.*

Summary

Formation of the phase structure in blends of PMMA with polycarbonate at various compositions and molecular mass of PMMA have been studied. The two-phase character of the mixture at 0.5-99.5 weight % of polycarbonate is shown by electron microscopy. At 50-70 weight % of polycarbonate the phase inversion takes place. For the mixture containing more than 30 weight % of polycarbonate the transition from drop dispersion to band or layer structure is observed resulting in appearance of pearl shine. The complex of properties of blends depends both on their phase structure and on loosening of the structure of the polycarbonate phase.