

УДК 541.64:536.7

© 1991 г. Е. В. Конюхова, Н. П. Бессонова, С. И. Белоусов,  
В. И. Фельдман, Ю. К. Годовский

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ И СОВМЕСТИМОСТЬ КОМПОНЕНТОВ В СМЕСЯХ ПОЛИБУТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА И ПОЛИКАРБОНАТА

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии, ИК-спектроскопии и вискозиметрии проведено исследование совместимости и взаимодействия полибутилентерефталата с поликарбонатом при их смешении в расплаве. Степень взаимодействия компонентов существенно зависит от условий переработки (длительность пребывания в расплаве, температура), что определяется химическими и физическими процессами, протекающими в расплаве.

Для получения смесей с хорошими физико-химическими характеристиками необходимо обеспечить определенный уровень межфазного взаимодействия. Для этой цели часто используют блок- или привитые сополимеры, выполняющие роль компатабилизаторов между несовместимыми компонентами [1–3]. Такие сополимеры могут образовываться в расплавах смесей в результате реакций трансэтерификации [3–6].

Смеси на основе ПК являются наиболее используемыми среди композиционных (инженерных) пластиков нового поколения. В качестве второго компонента используют как аморфные, так и кристаллизующиеся полимеры. В зависимости от температуры и состава компоненты могут быть либо взаиморастворимыми, либо образовывать гетерогенную систему, фазы которой могут быть и смешанными [7, 8].

Одна из наиболее используемых и изучаемых систем – смесь поликарбоната с полибутилентерефталатом (ПБТ) [4–7, 9–12]. Вопросы совместимости компонентов, их взаимодействия, а также их связь с ударопрочностью являются основными для этой смеси [11, 12]. В настоящее время не существует единого мнения о совместимости этих компонентов. Решение вопроса осложняется еще и тем, что существенное влияние на взаимодействие компонентов оказывает реакция межцепного обмена, глубина протекания которой зависит от состава смеси и условий смешения [5, 12]. Поэтому основную задачу настоящего исследования составили вопросы совместимости и взаимодействия ПК и ПБТ в процессе получения смесевой композиции.

Смеси получали из отечественных гомополимеров ПБТ ( $M=6\cdot10^4$ ) и ПК ( $M=3\cdot10^4$ ) в статическом смесителе пластикордера «Брабендер» (ФРГ) при температурах 260 и 280° и скорости смешения 5 об/мин. Гомополимеры предварительно сушили 1 сут при 120°. Времена смешения составляли 5, 30 мин, 1 и 6 ч.

Оценку фазового состава и степени взаимодействия компонентов смеси производили на основании анализа концентрационных зависимостей температур фазовых и релаксационных переходов и их смешения относительно этих характеристик в гомополимерах методом дифференциальной сканирующей калориметрии на приборе ДСК-30 фирмы «Меттлер» (Швейцария). Скорость нагревания 10 град/мин, навеска 10–20 мг. Для исключения возможного влияния термической истории все образцы перед измерением сначала быстро нагревали до температуры смешения (260 или 280°), а затем резко (со скоростью 320 град/мин) охлаждали до комнатной температуры (закаляли).

Реологические характеристики определяли на капиллярном вискозиметре постоянных скоростей «Реоскоп-1000» фирмы «Чеаст» (Италия) при 280° и капилляре

$L/D=40$ ;  $D=10^{-3}$  м. Данные обрабатывали по методике, предложенной фирмой с расчетом на ЭВМ. При вычислении вводили поправку Рабиновича. Концевые эффекты не учитывали. Принимали, что ошибка измерения, связанная с концевыми эффектами, мала в связи с использованием капилляра с большим  $L/D$ . Перед вискозиметрией образцы сушили повторно.

ИК-спектры записывали с помощью ИК-спектрометра с фурье-преобразованием «Перкин – Эльмер» (модель 1710) с разрешением 2 см<sup>-1</sup>. Исследованные образцы смесей выдерживали в хлористом метилене (селективный растворитель для ПК) в течение 20 ч при комнатной температуре. Увеличение времени экстракции выше 20 ч не приводило к качественным изменениям в ИК-спектре экстракта. Пленки для измерения ИК-спектров готовили путем медленного испарения растворителя из экстракта, нанесенного на подложку из NaCl.

Рассмотрим данные калориметрического исследования смесей.

На термограммах нагревания были идентифицированы следующие переходы: две температуры стеклования, пик холодной кристаллизации ПБТ и пик его плавления.

В исходных смесях ( $T_{\text{см}}=260^\circ$ ,  $t=5$  мин) (рис. 1, а) одна из температур стеклования  $T_c$  несколько выше, чем  $T_c$  ПБТ ( $T_{c1}$ ), и мало изменяется с составом, а вторая находится в области стеклования ПК ( $T_{c2}$ ). По мере уменьшения содержания ПК в смеси (~ до 30%)  $T_{c2}$  понижается на ~20°, а при дальнейшем понижении его содержания снова возрастает практически до  $T_c$  гомополимера. Некоторые расхождения в определении интервала понижения  $T_{c1}$  с результатами других работ [4, 9], по-видимому, связаны с различными способами получения смесей и продолжительностью выдержки в расплаве, поскольку при этом, как будет показано выше, температуры переходов существенно изменяются.

Наличие двух температур стеклования свидетельствует о гетерогенности системы; в композициях существуют две смешанные фазы, одна из которых обогащена ПБТ, а другая – ПК.

В работе [11] методом ДСК в смесях ПБТ – ПК зарегистрированы три фазы: фаза, обогащенная ПК; фаза, обогащенная ПБТ, и промежуточная (так называемая смешанная) фаза, которая свидетельствует о термодинамической совместимости смеси, однако не является стабильной. Аналогичный результат был получен нами для смеси состава 50:50 при временах смешения 30–50 мин. Возможно, ее появление обусловлено межцепным взаимодействием компонентов, т. е. образованием блок- или статистического сополимера. Однако поскольку скорость взаимодействия полимеров сильно зависит от состава смеси, температуры и продолжительности смешения, вполне вероятно, что появление третьей  $T_c$  не всегда воспроизводится.

Как видно из термограмм, ПБТ кристаллизуется во всей области исследованных составов. При этом его степень кристалличности  $\alpha$  и температура плавления  $T_{\text{пп}}$  мало изменяются с повышением содержания второго компонента. ПБТ практически невозможно аморфизовать быстрым охлаждением, в смесях же скорость его кристаллизации понижается. На термограмме нагревания закаленных образцов появляется пик холодной кристаллизации  $T_{x, \text{кр}}$ , который свидетельствует о частичной аморфизации ПБТ в процессе быстрого охлаждения расплава. О степени аморфизации можно судить по теплоте холодной кристаллизации. Чем ближе ее значение к теплоте плавления, тем выше степень аморфизации полимера.

В работе [9] отмечено наличие двух пиков холодной кристаллизации ПБТ в смеси с ПК, появление которых авторы связывают с различной скоростью кристаллизации ПБТ в двух смешанных фазах. В фазе, обогащенной ПБТ, кристаллизация наблюдается сразу после расстекловывания, а в фазе, обогащенной ПК, из-за ее более высокой вязкости скорость кристаллизации ПБТ понижается, и пик холодной кристаллизации появляется после  $T_{c2}$ . Интересно, что два пика регистрируются только для смесей средних составов. Для смесей с малым содержанием ПБТ характерен высокотемпературный пик холодной кристаллизации, а с большим – низкотемпературный. Исследованные нами исходные смеси, полученные в статическом смесителе, имели только одну  $T_{x, \text{кр}}$ , которая на термограмме появляется после расстекловывания фазы, обогащенной

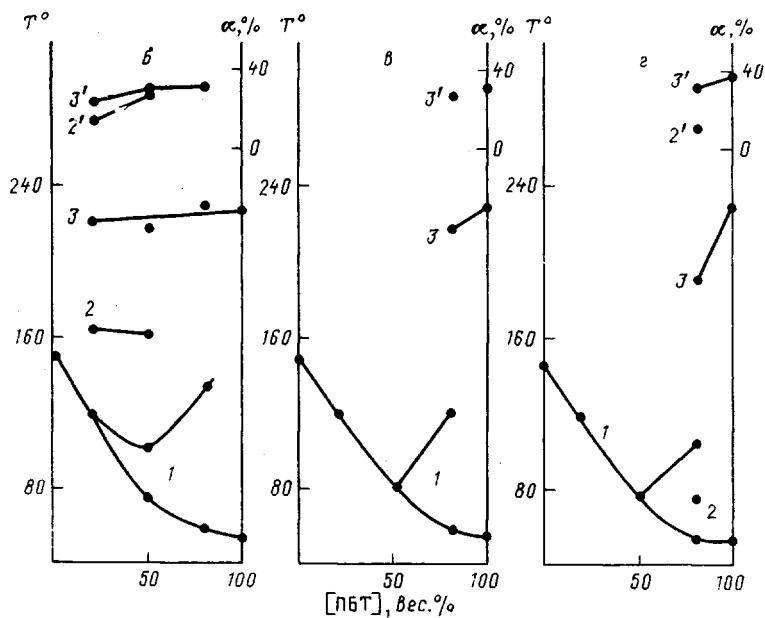
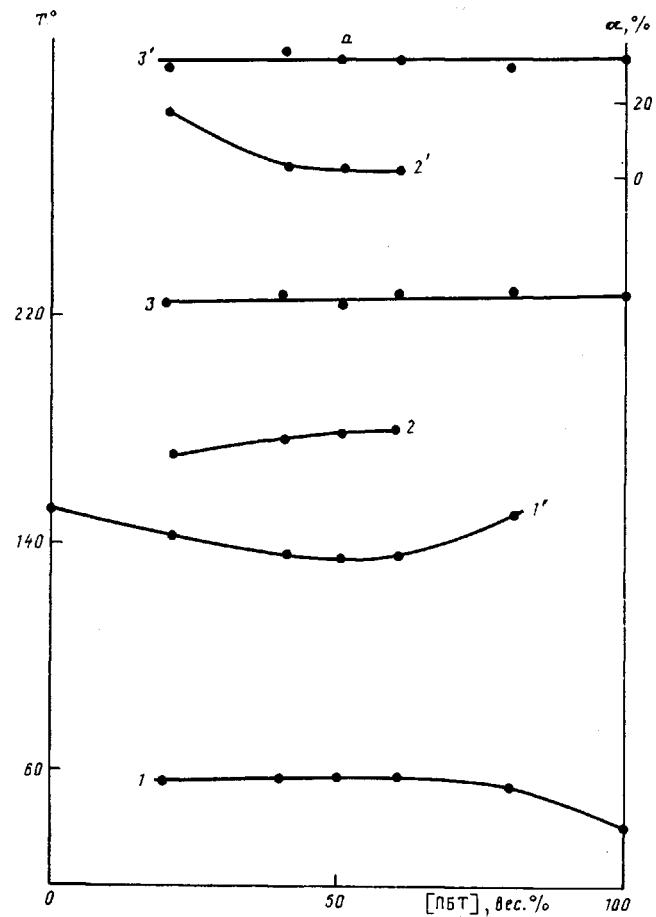


Рис. 1. Концентрационные зависимости  $T_{c1}$  (1),  $T_{c2}$  (1'),  $T_{x,kp}$  (2),  $T_{пл}$  (3),  $\alpha_{x,kp}$  (2') и  $\alpha_{пл}$  (3') исходных смесей (а) и смесей, обработанных при  $260^{\circ}$  (б—г) в течение 30 мин (б), 1 ч (г) и 6 ч (з)

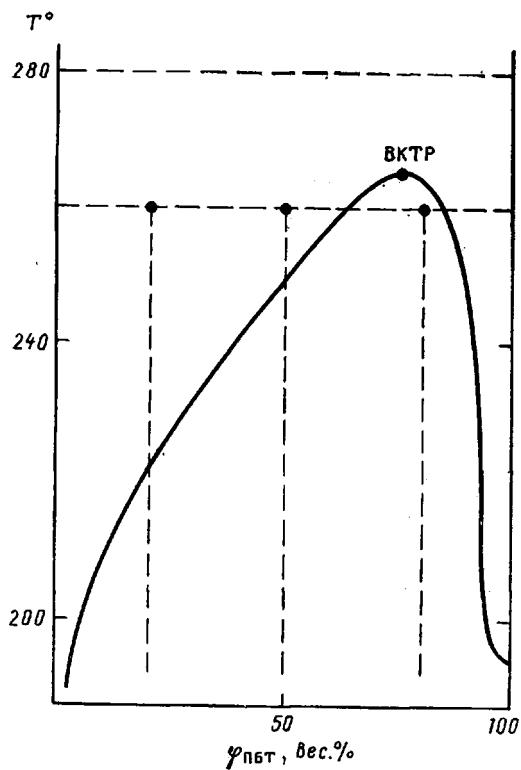


Рис. 2. Фазовая диаграмма смеси ПБТ – ПК [13]

ПК, тогда как для смесей, полученных через экструдер, результаты были аналогичны [9]. Таким образом, расхождение данных, приводимых разными авторами, может быть обусловлено различной термической предысторией образцов и способом их получения.

Повышение длительности смешения приводит к изменению зависимостей температур переходов от состава (рис. 1, б–г). В системе с избытком ПБТ наблюдаются две температуры стеклования, которые поникаются с увеличением времени смешения по сравнению с исходной смесью того же состава: высокотемпературное стеклование гораздо резче, чем низкотемпературное.  $T_{\text{пл}}$  также резко понижается, но степень кристалличности практически не изменяется.

В смеси состава 50:50 через 30 мин смешения две температуры стеклования сохраняются, но  $T_{c2}$  понижается на  $\sim 40^\circ$ , а  $T_{c1}$  возрастает на  $\sim 20^\circ$  по сравнению с исходной смесью того же состава. Через 1 ч в смеси наблюдается только одна температура стеклования, которая при дальнейшем смешении практически не изменяется.

Степень кристалличности ПБТ в смесях состава 50:50 и с избытком ПК по мере смешения уменьшается, и через 1 ч смеси становятся аморфными. Длительный отжиг одночасовых смесей при температуре кристаллизации ПБТ не приводит к появлению кристалличности.

Полученные данные свидетельствуют о том, что повышение температуры смешения аналогично увеличению его длительности. Так, картина изменения температур переходов с составом для смесей  $T_{\text{см}}=260^\circ$ ,  $\tau=1$  ч такая же, как для  $T_{\text{см}}=280^\circ$ ,  $\tau=30$  мин.

Итак, взаимодействие компонентов зависит от состава смеси и длительности смешения. По мере уменьшения содержания ПБТ и возрастания продолжительности смешения взаимодействие усиливается:  $T_c$  сближаются, а затем превращаются в одну, степень аморфизации ПБТ возрастает, а затем он перестает кристаллизоваться.

Причиной подобных изменений могут быть несколько процессов.

На рис. 2 представлена фазовая диаграмма смеси ПБТ – ПК, построенная Чалых с сотр. [13] на основании анализа концентрационных

распределений компонентов в диффузионных зонах, их формирования и изменения в режимах повышения и понижения температуры. Из диаграммы видно, что с повышением температуры совместимость компонентов смеси улучшается и в области 260–270° достигается ВКТР. Критический состав смешен в сторону большего содержания ПБТ.

Как следует из диаграммы, при 260° смесь ПБТ : ПК состава 80 : 20 находится в виде двухфазного расплава, а смеси 50 : 50 и 20 : 80 – в виде однофазных. Это должно приводить к тому, что при резком охлаждении до комнатной температуры разделение компонентов из однофазного расплава может произойти не полностью, вследствие чего может появиться небольшое смещение  $T_c$  относительно  $T_c$  гомополимеров, что и наблюдается в исходных смесях.

По мере увеличения продолжительности пребывания в расплаве фазовое разделение в смеси при последующем охлаждении может ухудшаться и приводить к еще большему смещению  $T_c$  и даже к полному совмещению компонентов.

Однако следует учитывать, что наряду с этим в расплаве возможны еще два процесса, способные привести к таким же изменениям температур переходов как исходных, так и отожженных смесей, которые были описаны выше. Во-первых, межцепное взаимодействие сложных полиэфиров, которое приводит к образованию блок- и статистических сополимеров и в однофазной области протекает быстрее, чем в двухфазной. Во-вторых, деструкция компонентов, сопровождающаяся уменьшением их молекулярного веса, следствием которой может быть также улучшение совместимости и межцепного взаимодействия из-за возможного образования радикалов.

Исследование указанных процессов реологическими, калориметрическими и ИК-спектроскопическими методами подтверждают эти предположения.

Рассмотрим более подробно межцепное взаимодействие компонентов.

Исследования методом ИК-спектроскопии показали следующее. В ИК-спектре пленки ПК, полученной из раствора в хлористом метилене (рис. 3, кривая 1), в области, характерной для валентных колебаний C=O, наблюдается полоса с максимумом 1774 см<sup>-1</sup>. Идентичный спектр был получен для исходной смеси состава 50 : 50 (рис. 3, кривая 2), что свидетельствует о практическом отсутствии взаимодействия компонентов после 5 мин смещения. Однако повышение длительности смещения до 30 мин приводит к появлению в спектре растворимой части образца новой полосы с максимумом при 1716 см<sup>-1</sup>, характерной для колебаний C=O в ПБТ (рис. 3, кривая 3). При увеличении времени выдерживания смеси в тех же условиях до 1 ч (рис. 3, кривая 4) относительная интенсивность полосы с максимумом при 1716 см<sup>-1</sup> увеличивается. Таким образом, в растворимой части образца, несомненно, появляются блоки ПБТ, что указывает на достаточно высокую эффективность межцепного обмена и позволяет оценить характеристическое время образования БСП в 30–60 мин при 260°. На термограмме этой смеси, как отмечено выше, в данный промежуток времени регистрируются три температуры стеклования.

При длительном (6 ч) выдерживании смеси при 260° образец становится полностью растворимым в хлористом метилене. При этом ИК-спектр пленки, полученной из раствора, претерпевает качественные изменения (рис. 3, кривая 5). Максимум высокочастотной полосы, характерной для ПК, сдвигается к 1762 см<sup>-1</sup>, а частота максимума низкочастотной полосы, принадлежащей карбонильной группе в ПБТ, напротив, повышается, достигая 1721 см<sup>-1</sup>. Кроме того, в спектре появляется полоса с максимумом при 1740 см<sup>-1</sup>, характерная для ароматических эфиров (следует отметить, что малоинтенсивное плечо при 1740 см<sup>-1</sup> наблюдается также в спектре растворимой части образца с временем выдерживания 1 ч, представленном на рис. 3 (кривая 1)). Согласно работе [5], все эти изменения свидетельствуют об образовании смешанных фрагментов вместо блоков и, следовательно, позволяют заключить, что

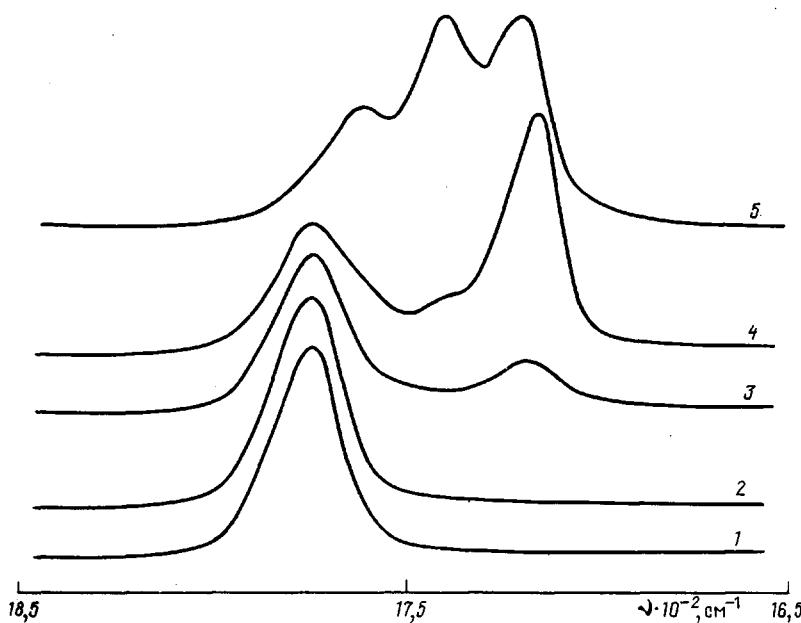


Рис. 3. ИК-спектры пленок ПК (1) и смесей ПБТ:ПК состава 50:50 ( $T_{\text{см}}=260^\circ$ ) при времени смешения 5 мин (2), 0,5 (3), 1 (4) и 6 ч (5)

реакция межцепного обмена при большой глубине превращения приводит к образованию растворимого статистического сополимера.

Дополнительное подтверждение изменения химического строения растворимой части образца может быть получено при рассмотрении изменений, происходящих в спектральной области, характерной для валентных колебаний групп  $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ . В спектре пленки смеси 50:50 ( $T_{\text{см}}=260^\circ$ ,  $\tau=1$  ч), полученной из экстракта, появляется плечо, а пленки смеси 50:50 ( $T_{\text{см}}=260^\circ$ ,  $\tau=6$  ч) — отчетливая полоса с максимумом при  $1070 \text{ cm}^{-1}$ , свидетельствующая об образовании статистического сополимера.

При повышении температуры расплава до  $280^\circ$  скорость реакции межцепного обмена заметно возрастает. Так, выдерживание смеси состава 50:50 при этой температуре в течение 30 мин достаточно для окончательного формирования БСП: спектр растворимой части подобен представленному на рис. 3 (кривая 5), т. е. результат примерно соответствует выдерживанию образца в течение 1 ч при  $260^\circ$ . При выдерживании смеси в течение 1 ч при  $280^\circ$  образуется полностью растворимый статистический сополимер.

Изменение соотношения компонентов также существенно влияет на кинетику процессов межцепного обмена. В спектре пленки, полученной из экстракта образца смеси ПК:ПБТ состава 80:20 ( $T=260^\circ$ ,  $\tau=1$  ч), наблюдается лишь следовое количество полосы с максимумом при  $1716 \text{ cm}^{-1}$ , характерной для блоков ПБТ, в то время как для смеси состава 50:50 ( $T_{\text{см}}=260^\circ$ ,  $\tau=1$  ч) процесс формирования БСП происходит, как было показано выше, весьма эффективно.

Реологические исследования подтвердили вывод о влиянии состава смеси и длительности переработки на кинетику межцепного обмена и ее связь с процессом деструкции компонентов.

На рис. 4 приведены концентрационные зависимости эффективной вязкости расплава смесей при различных временах смешения. Для смесей ( $\tau=6$  ч) зависимость носит прямолинейный характер и подчиняется правилу логарифмической аддитивности. Это связано с тем, что смесь фактически гомогенна и полностью состоит из статистического сополимера, состав которого определяется исходным составом смеси. Наоборот, вязкость исходных гетерофазных смесей лежит ниже соответствующей прямолинейной зависимости, поскольку реакция не началась и сополи-

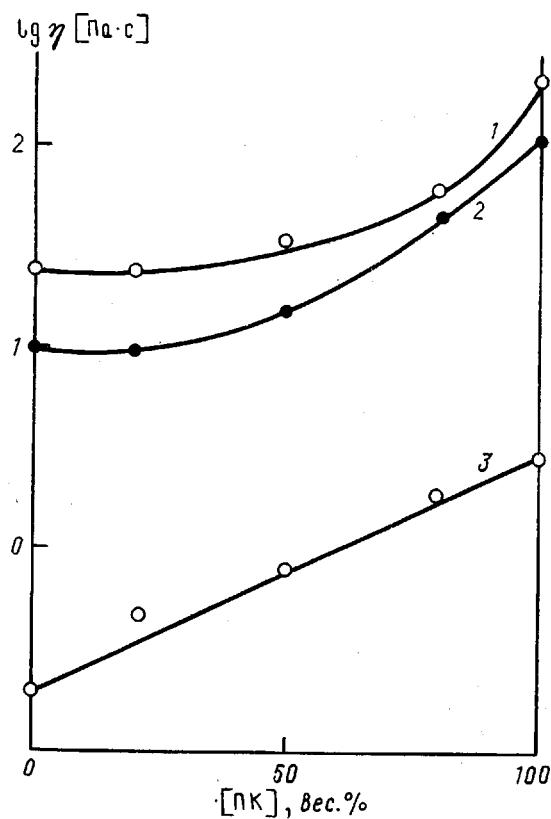


Рис. 4. Концентрационная зависимость эффективной вязкости смесей ( $T_{\text{см}}=260^{\circ}$ ), определенная для времени смещения 5 мин (1), 1 ч (2) и 6 ч (3)

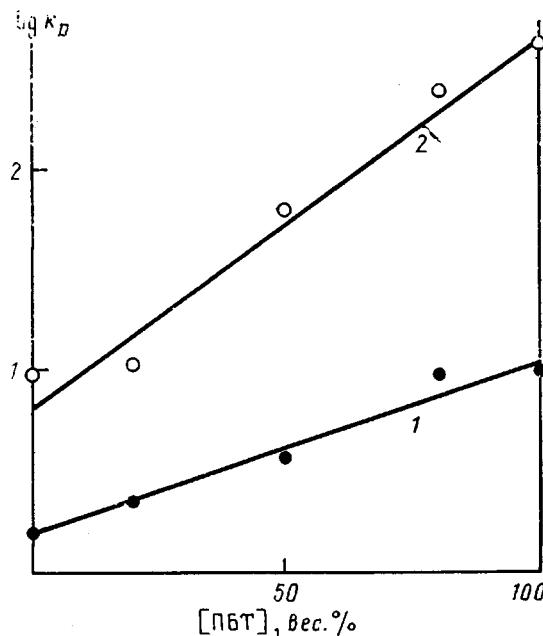


Рис. 5. Падение вязкости смесей различного состава ( $T_{\text{см}}=260^{\circ}$ ) в зависимости от состава смесей. Время смещения 5 мин (1) и 6 ч (2)

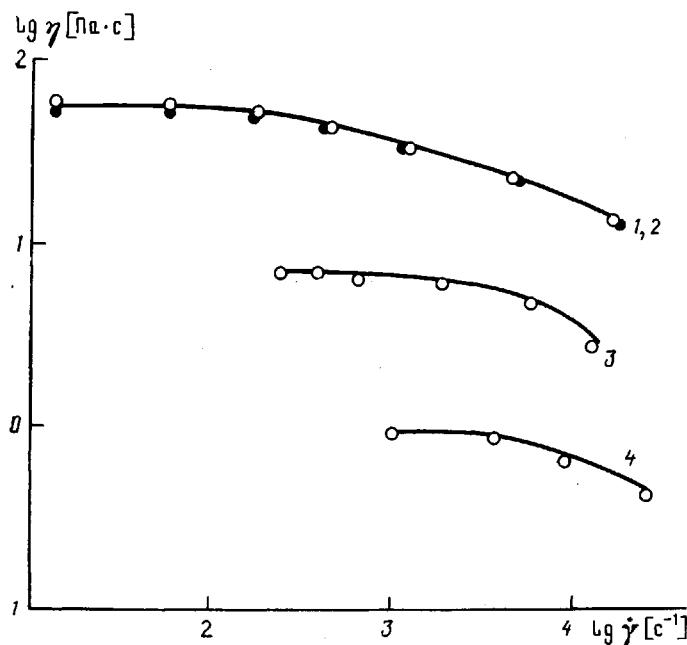


Рис. 6. Зависимость вязкости смесей от скорости сдвига для смесей ПК:ПБТ состава 80:20 (1, 2) и 20:80 (3, 4).  $T_{cm}=260$  (1, 4) и  $280^{\circ}$  (2, 3), время смещения 6 (1, 4) и 1 ч (2, 3)

мер полностью отсутствует. В среднем смещение компонентов в течение 6 ч понижает эффективную вязкость на 2 порядка.

На рис. 5 представлены зависимости изменения эффективной вязкости смеси от времени смещения и состава. Изменение вязкости охарактеризовано величиной  $K_D$ , которая для каждого состава представляет собой отношение вязкости исходной смеси к вязкости смеси того же состава, выдержанной в расплаве 1 (кривая 1) и 6 ч (кривая 2). Из полученных зависимостей ясно видно, что темп понижения вязкости смесей различен. Смеси с избытком ПК более стабильны по сравнению со смесями, где преобладает ПБТ-фаза. Различие в темпах понижения вязкости обусловлено значительно меньшей устойчивостью ПБТ к температурно-временному режиму переработки, чем ПК, что доказывают реологические исследования, проведенные нами для гомополимеров. Этот факт может свидетельствовать о том, что именно деструкция ПБТ в первую очередь инициирует обменные реакции между ПБТ и ПК. Еще одним доказательством этого является характер изменений зависимостей вязкости смесей от скорости сдвига (рис. 6). Зависимость вязкости смеси ПК:ПБТ состава 80:20, обработанной 1 ч при  $280^{\circ}$ , от скорости сдвига совпадает с аналогичной зависимостью для смеси того же состава, но полученной при  $T_{cm}=260^{\circ}$ ,  $t=6$  ч. Тогда как для смеси с 20% ПК эти две зависимости ( $T_{cm}=280^{\circ}$ ,  $t=1$  ч и  $T_{cm}=260^{\circ}$ ,  $t=6$  ч) различаются значительно: вязкость образца, обработанного 1 ч при  $280^{\circ}$ , выше, чем образца, выдержанного 6 ч при  $260^{\circ}$ . По-видимому, это связано с тем, что ПБТ, деструктурируя и инициируя реакцию, в смесях, где его много, в отличие от смесей ПК:ПБТ состава 80:20, прореагировав с ПК, продолжает деструктировать, и вязкость расплава понижается. Таким образом, процессы фазового разделения, межцепного взаимодействия и деструкции взаимосвязаны. Однако следует отметить, что в зависимости от температуры, состава, времени смещения и действия различных добавок (катализаторы, ингибиторы межцепного обмена, стабилизаторы) доля изменений характеристик смесей, вызванных любым из этих трех процессов, может меняться, что необходимо учитывать при получении, переработке и дальнейшей эксплуатации смесей.

Из полученных результатов следует, что в исходных гетерогенных смесях скорость кристаллизации ПБТ понижается по сравнению с го-

мополимером. Степень взаимодействия компонентов существенно зависит от условий переработки (длительность пребывания в расплаве, температура), что определяется химическими и физическими процессами, протекающими в расплаве.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Delpas C.* // Sci. et technol. 1990. № 24. P. 56.
2. *Serpe G., Jarrin J., Dawans F.* // Rev. Inst. franc. petrole. 1989. V. 44. № 5. P. 595.
3. *Porter R. S.* // Thermochim. Acta. 1988. V. 135. P. 7.
4. *Birley A. W., Chen Xin Yue* // Brit. Polymer J. 1984. V. 16. № 2. P. 77.
5. *Devaux J., Godard P., Mercier J. P.* // Polymer Engng Sci. 1982. V. 22. № 4. P. 229.
6. *Akaiama Saburo, Sato Miki* // High Polymer Japan. 1989. V. 38. № 11. P. 1028.
7. *Ide Fumio* // Kogaku kogaku. 1987. V. 51. № 9. P. 655.
8. *Tae-oan Ahn, Sukmin Lee, Han-mo Jeong* // Europ. Polymer J. 1989. V. 25. № 1. P. 95.
9. *Iruin J. J., Eduizabal J. I., Guzman G. M.* // Europ. Polymer J. 1989. V. 25. № 11. P. 1169.
10. *Hanrahan B. D., Angeli S. R., Runt J.* // Polymer Bull. 1985. V. 14. № 5. P. 399.
11. *Pompe G., Meyer E., Hamann H.* // 9 Tag. Polymerphys. Potsdam, 1989. P. 150.
12. *Hobbs S. Y., Dekkers M. E. J., Watkins V. H.* // Polymer Bull. 1987. V. 17. № 4. P. 335.
13. Аедеев Н. Н., Чалых А. Е. // Тез. докл. II Всесоюз. конф. «Смеси полимеров». Казань, 1990. С. 25.

Научно-исследовательский  
физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
15.02.91

Ye. V. Konyukhova, N. P. Bessonova, S. I. Belousov,  
V. I. Fel'dman, Yu. K. Godovskii

#### INTERACTION AND COMPATIBILITY OF COMPONENTS IN MIXTURES OF POLYBUTYLENE TEREPHTHALATE AND POLYCARBONATE

##### Summary

Compatibility and interaction of polybutylene terephthalate with polycarbonate when their mixing in the melt have been studied by DSC, IR-spectroscopy and viscometry methods. The degree of interaction of components depends essentially on conditions of processing (duration of the stay in the melt, temperature) because of chemical and physical processes in the melt.