

УДК 541.64:536.7

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ СМЕШЕНИЯ НА ФАЗОВОЕ СОСТОЯНИЕ СМЕСЕЙ ПОЛИКАРБОНАТ-ПОЛИСУЛЬФОН

© 1993 г. М. М. Кербер, Ю. К. Годовский

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова
103064 Москва, ул. Обуха, 10
Поступила в редакцию 17.08.92 г.

Методами дифференциальной сканирующей калориметрии, динамического механического анализа и электронной микроскопии исследована совместимость полисульфона и поликарбоната при их смешении в расплаве. Показано, что указанные компоненты в определенных соотношениях могут образовывать гомогенную систему, причем переход смеси в гомогенное состояние существенно зависит от условий переработки (длительность пребывания в расплаве, температура и др.).

Большой интерес к смесям полимеров связан с возможностью получения новых материалов с улучшенными свойствами по сравнению с индивидуальными компонентами [1]. В таких системах возможно образование несовместимых смесей с фазовым разделением, что приводит к улучшению свойств за счет изменения фазовой морфологии [2], а также ограниченно совместимых [3, 4] и гомогенных смесей. Обычно совместимость компонентов в смеси достигается за счет их взаимной растворимости [5]. Однако совместимость может быть связана с протеканием различных химических процессов между макромолекулами, ведущих к образованию блок- и статистических сополимеров [4, 6, 7]. Кроме того, в процессе смешения в расплаве может происходить деструкция компонентов, сопровождающаяся уменьшением их ММ, следствием чего может быть также улучшение совместимости и межцепного взаимодействия из-за образования активных радикалов. Протекание различных физических и химических процессов в смесях во многом определяется условиями их приготовления.

В последнее время опубликовано значительное число работ, посвященных смесям полимеров на основе поликарбоната, полибутилентерефталата, полиарилатов, жидкокристаллических полиэфиров, в которых изучается взаимосвязь процессов, происходящих при смешении, со структурой и свойствами смесей, а также природа этих процессов [8 - 10]. К такого типа системам относится и пара двух теплостойких пластиков с высокими прочностными свойствами – поликарбонат (ПК) и полиариленсульфоноксид (ПАСО). Цель настоящей работы – изучение влияния условий смешения на фазовое состояние этой смеси.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали смеси ПК и ПАСО в широком диапазоне соотношения компонентов. Исходные

вещества: ПК на основе бисфенола А марки ПК-1ст с $M_n = 7.79 \times 10^3$, $M_w = 23.10 \times 10^3$, $T_c = 149^\circ\text{C}$ и ПАСО с $M_n = 6.35 \times 10^3$, $M_w = 18.07 \times 10^3$, $T_c = 184^\circ\text{C}$ (данные ГПХ).

Полимеры подвергали предварительной сушке под вакуумом при $T = 110^\circ\text{C}$ в течение 24 ч. Смеси готовили в двухроторном смесителе "Брандендер" со скоростью вращения роторов 5 об/мин при постоянной температуре. Регистрировали зависимость крутящего момента от времени перемешивания. Смешение осуществляли при 260, 310 и 360°C , время смешения составляло от 5 до 90 мин. Для исследования фазового состояния смесей использовали методы дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), динамического анализа (ДМА) и электронной микроскопии. Изучение температур стеклования проводили на дифференциальном сканирующем калориметре "Перкин-Эльмер DSC-7" (навески 10 - 15 мг) со скоростью нагревания 20 град/мин; последнюю выбирали из условия максимальной чувствительности в области температур стеклования. Для динамо-механических исследований использовали крутильный маятник МК-1. Измеряли изменение тангенса угла механических потерь и динамического модуля сдвига при крутильных колебаниях образцов в форме пластин (собственная частота 1 Гц); температура изменялась от 100 до 200°C со скоростью 1 град/мин. Микрофотографии получали на растровом электронном микроскопе; увеличение 8×10^3 раз.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При смешении компонентов в течение 60 мин при 260°C , превышающей на 25° температуру текучести более вязкого компонента – ПАСО, были получены образцы, в которых во всем интервале концентраций не наблюдалось изменения температур стеклования индивидуальных компонентов.

Данные ДСК о зависимости температур стеклования смеси ПК-ПАСО, полученной смешением компонентов при 310°C в течение 60 мин, представлены на рис. 1. При небольшом содержании ПАСО в смеси наблюдаются две температуры стеклования, соответствующие температурам стеклования индивидуальных компонентов. При росте содержания ПАСО в смеси происходит постепенное сближение температур стеклования двух фаз (ветвь а – T_c фазы ПАСО, ветвь б – T_c фазы ПК). При содержании в смеси 70% ПАСО разница в температурах стеклования этих фаз уменьшается на 10°C по сравнению с чистыми компонентами. При увеличении концентрации ПАСО в смеси до 80% и более система переходит, в соответствии с данными ДСК, в однофазное состояние, и дальнейший рост содержания ПАСО приводит к постепенному повышению единой температуры стеклования смеси, лежащей между температурами стеклования компонентов (ветвь в).

Эти результаты хорошо согласуются с данными, полученными методом динамического механического анализа. На рис. 2 представлены зависимости динамического модуля сдвига G и тангенса динамических механических потерь $\tan \beta$ от температуры. В смесях, содержащих менее 70% ПАСО, хорошо различимы пики на зависимостях $\tan \beta = f(T)$ и падение модуля на зависимости $G = f(T)$, соответствующие областям стеклования индивидуальных компонентов смеси. При повышении содержания ПАСО до 70% высота и площадь пика $\tan \beta$ в области стеклования ПК (150°C) значительно уменьшаются. Из рис. 2 видно также различие в зависимостях тангенса угла динамических механических потерь $\tan \beta$ от температуры смешения для систем с 30% ПК и 70% ПАСО, отличающихся термической предысторией: интенсивность пика $\tan \beta$ в композиции, приготовленной смешением при 260°C, значительно превышает интенсивность такого же пика для системы, полученной смешением при 310°C. В смеси, содержащей 80% ПАСО, хорошо замечен лишь один релаксационный переход.

Хорошей структурной иллюстрацией данных по фазовому составу композиций ПК-ПАСО, полученных смешением при 310°C в течение 60 мин, могут служить данные по электронной микроскопии, представленные на рис. 3 и подтверждающие в основном данные ДСК и ДМА. Однако благодаря высокой разрешающей способности этого метода на микрофотографиях смеси ПК (20%)-ПАСО (80%), которая по данным упомянутых выше методов была отнесена к однофазным системам, видны исчезающие малые частицы поликарбонатной фазы. По-видимому, объемная доля этих частиц недостаточна для выявления методами ДСК и ДМА. При сравнении смесей ПК (80%)-ПАСО (20%) и ПК (20%)-ПАСО (80%) видно, что размеры частиц ПАСО-фазы в первой из них на несколько поряд-

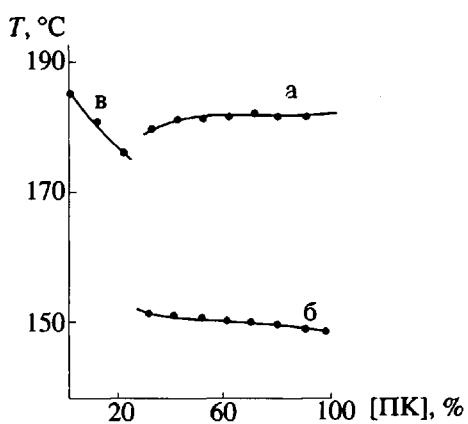


Рис. 1. Зависимость температуры стеклования от состава смеси ПК : ПАСО. Смесь приготовлена смешением в течение 60 мин при 310°C. Пояснения в тексте.

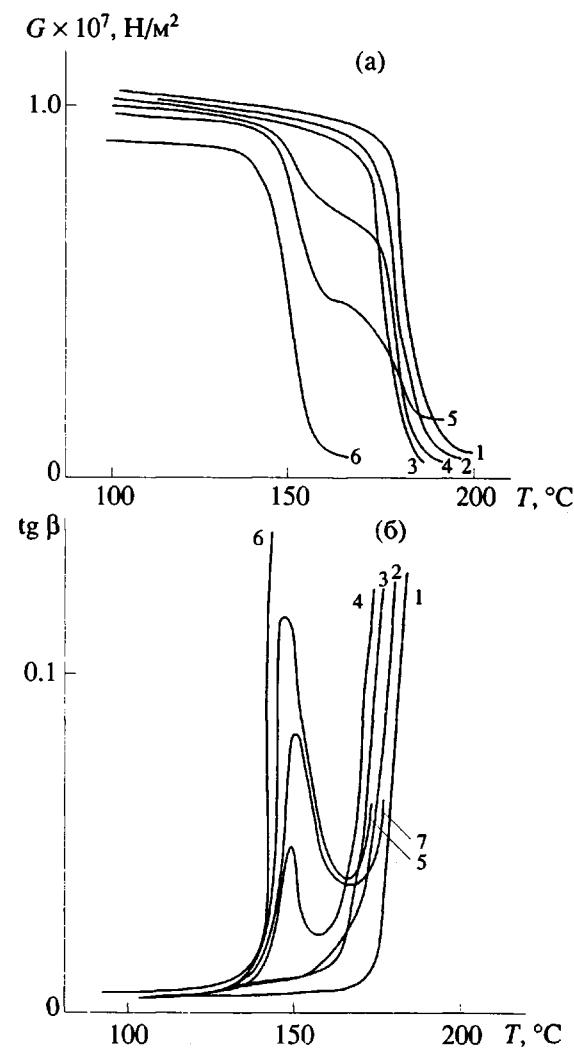


Рис. 2. Зависимость динамического модуля сдвига G (а) и тангенса динамических механических потерь $\tan \beta$ (б) от температуры: 1 – ПАСО; 2 – смеси ПК : ПАСО = 10 : 90 (2), 20 : 80 (3), 30 : 70 (4), 40 : 60 (5), полученные при 310°C; 6 – ПК; 7 – смесь ПК : ПАСО = 30 : 70, полученная при 260°C.

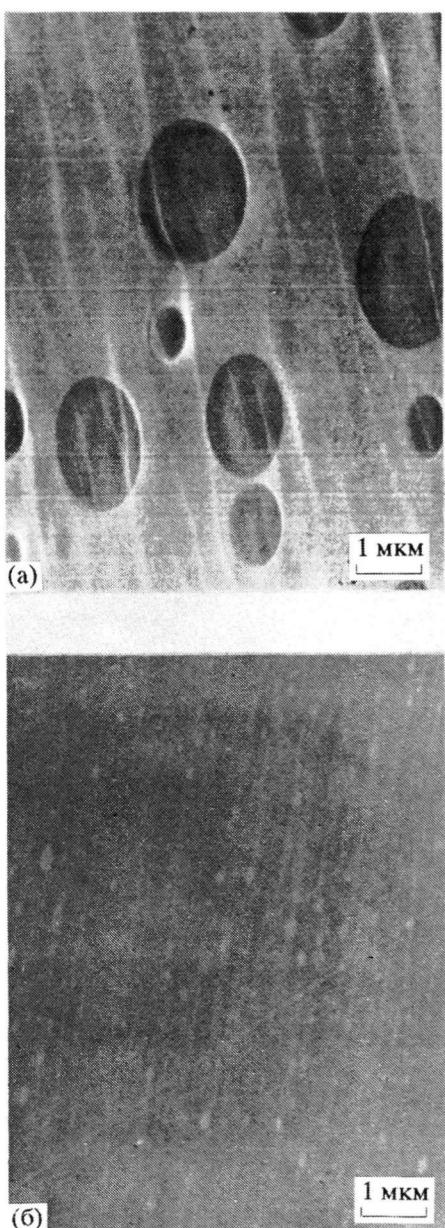


Рис. 3. Микрофотографии образцов смеси ПК : ПАСО = 80 : 20 (а) и 20 : 80 (б), приготовленной смешением в течение 60 мин при 310°C.

ков больше размеров частиц ПК-фазы во второй смеси, что свидетельствует о большом различии в способности к диспергированию в этих системах. При повышении содержания ПАСО в смеси до 90% система становится гомогенной.

С целью получения информации о динамике приближения системы к гомогенному состоянию в процессе смешения через каждые 5 - 10 мин отбирались пробы, отличающиеся длительностью смешения. Зависимость температуры стеклования от времени смешения для составов ПК (10%) - ПАСО (90%) и ПК (30%) - ПАСО (70%), приготовленных при 310°C, представлена на

рис. 4 и 5 соответственно. Гомогенизация смеси, содержащей 90% ПАСО, происходит через 45 мин смешения, тогда как смесь с 70% ПАСО даже после 60 мин перемешивания остается двухфазной. Следует отметить, что в процессе смешения компонентов величина скачка теплоемкости в области стеклования ПК-фазы уменьшается, что свидетельствует о ее постепенном переходе в состав фазы ПАСО, по мере чего температура стеклования последней снижается.

Для получения более полного представления об особенностях поведения системы при различных температурах были проведены исследования смеси, полученной смешением компонентов в течение 60 мин при 360°C (рис. 6). При увеличении содержания ПАСО в смеси происходит постепенное сближение температур стеклования, соответствующих индивидуальным компонентам (ветви а, б), причем, если повышение температуры стеклования ПК-фазы (ветвь б) крайне незначительно, то понижение температуры стеклования ПАСО-фазы (ветвь а) весьма заметно. При повышении содержания ПАСО до 60% смесь переходит в однофазное состояние, и дальнейший рост концентрации ПАСО в смеси сопровождается повышением единой температуры стеклования смеси (ветвь в). Данные исследований кинетики процесса смешения свидетельствуют о том, что увеличение температуры приготовления смеси значительно ускоряет переход системы в однофазное состояние. Данные ДСК свидетельствуют, что если для смеси, содержащей 90% ПАСО и приготовленной при 310°C гомогенность достигается, как уже отмечалось, через 45 мин, то для смеси того же состава, но помещенной в смеситель при 360°, уже через 30 мин смешения наблюдается одна температура стеклования смешанной фазы (рис. 4 и 7 соответственно).

Исходя из проведенных исследований, можно предположить, что в смесях ПК и ПАСО, содержащих 70% и более ПАСО (температура смешения 310°C) после 60 мин смешения происходит частичное совмещение компонентов, что сопровождается постепенным обогащением ПАСО-фазы поликарбонатом. Этим можно объяснить падение интенсивности пика зависимости $\text{tg } \beta = f(T)$ в области стеклования ПК и уменьшение температуры стеклования обогащенной поликарбонатом ПАСО-фазы на 8°C по сравнению с температурой стеклования чистого ПАСО. Дальнейшее повышение концентрации ПАСО приводит к исчезновению чистой ПК-фазы в смесях, содержащих более 80% ПАСО (время смешения 60 мин); значение единой температуры стеклования смеси определяется соотношением компонентов и может быть описано уравнением Фокса [12] для совместимых смесей. Например, рассчитанное по данному уравнению значение температуры стеклования смеси ПК (20%) - ПАСО (80%)

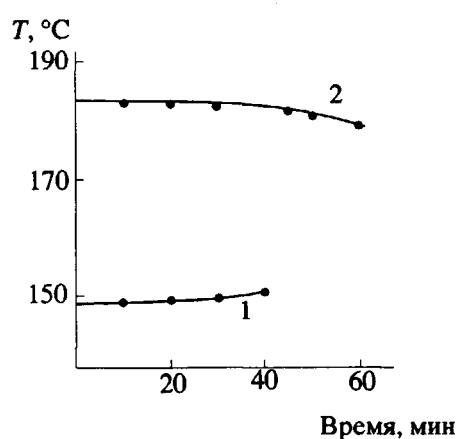


Рис. 4. Зависимость температуры стеклования от времени смещения для смеси ПК : ПАСО = 10 : 90. $T_{\text{смеш}} = 310^{\circ}\text{C}$. 1 – ПК-фаза, 2 – обогащенная ПАСО-фаза.

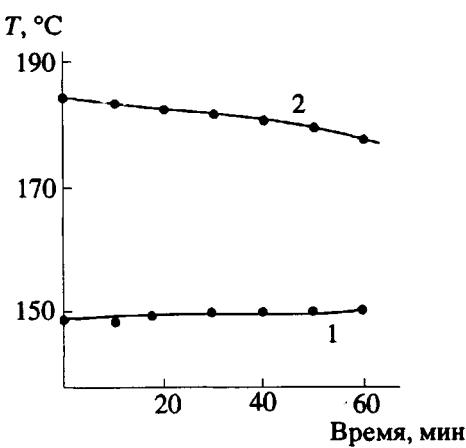


Рис. 5. Зависимость температуры стеклования от времени смещения для смеси ПК : ПАСО = 30 : 70. $T_{\text{смеш}} = 310^{\circ}\text{C}$. 1 – ПК-фаза, 2 – обогащенная ПАСО-фаза.

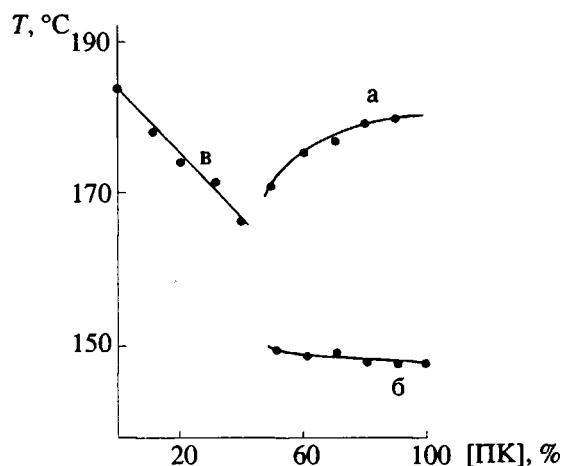


Рис. 6. Зависимость температуры стеклования от состава смеси ПК : ПАСО. Смесь приготовлена смещением компонентов в течение 60 мин при 360°C . Пояснения в тексте.

составляет 175.7°C ; экспериментальное значение равно 174.7°C .

Весьма осложняющим изучение смесей ПК с полиэфирами обстоятельством является возможность протекания реакций межцепочечного обмена между компонентами, что отмечалось в ряде работ [4, 7 - 9]. Так, Кимура и Портер исследовали протекание реакции трансэтерификации в смеси поликарбоната с полиарилатом сначала в обогащенной полиарилатом фазе, с образованием блок-сополимера, а при длительном отжиге наблюдали образование статистического сополимера [11]. Такая смесь имела одну температуру стеклования. В работе [4] высказывается предположение, что процессы трансэтерификации, происходящие в смеси ПК с полиарилатом, могут

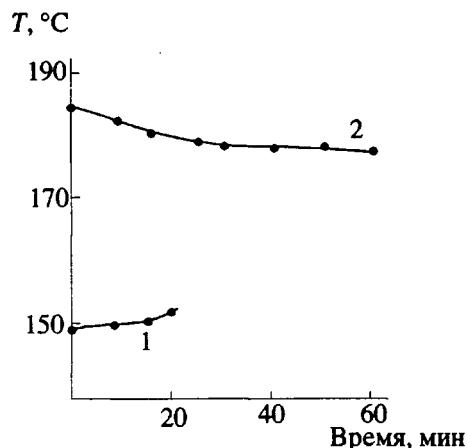


Рис. 7. Зависимость температуры стеклования от времени смещения для смеси ПК : ПАСО = 10 : 90. $T_{\text{смеш}} = 360^{\circ}\text{C}$. 1 – ПК-фаза, 2 – обогащенная ПАСО-фаза.

явиться причиной гомогенизации смеси. При определенных же условиях смещения наблюдалось смещение температуры стеклования компонентов смеси относительно температур стеклования чистых ПК и полиарилата, на основании чего был сделан вывод о частичной совместимости этих полимеров. Работ, посвященных исследованию взаимодействия фаз в системе ПК-ПАСО, найти не удалось, однако близость химического строения компонентов пар ПК-полиарилат и ПК-ПАСО указывает на возможность протекания, при определенных условиях, упомянутых выше химических процессов.

Таким образом, проведенные исследования позволили установить, что смесь ПК и ПАСО относится к системам с ограниченной совместимос-

тью и в определенном соотношении компонентов образует одну фазу с характерной температурой стеклования. Показано, что с увеличением температуры смешения процесс образования однофазной системы идет быстрее, а область существования гомогенной смеси расширяется в сторону увеличения содержания поликарбоната.

Авторы искренне благодарят профессора В. Пехольда (Университет г. Ульм, Германия) за помощь в проведении электронно-микроскопических исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Polymer Blends.* / Ed. by *Paul D.R., Newman S.* New York: Acad. Press, 1979.
2. *Min K., White I.S.* // *Polym. Eng. Sci.* 1984. V. 24. P. 1327.
3. *Paci M., Liu M., Magagnini P.L., La Mantia F.P., Valenza A.* // *Thermochim. Acta.* 1988. V. 137. P. 105.
4. *Golovoy A., Cheung M.F., van Oene H.* // *Polym. Eng. Sci.* 1987. V. 27. P. 1642.
5. *Cruz C.A., Barlow J.W., Paul D.R.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1980. V. 25. P. 1549.
6. *Kimura M., Porter R.S.* // *J. Polym. Sci., Polym. Phys. Ed.* 1983. V. 21. No. 3. P. 367.
7. *Mondragon I., Nazabal J.* // *J. Mat. Sci. Lett.* 1987. V. 6. P. 698.
8. *Kotliar A.M.* // *J. Polym. Sci., Macromol. Rev.* 1981. V. 16. No. 3. P. 367.
9. *Mondragon I., Nazabal J.* // *J. Appl. Polym. Sci.* 1986. V. 32. P. 6191.
10. *La Mantia F.P.* // *Mat. Chem. Phys.* 1987. V. 16. P. 115.
11. *Kimura M., Rorter R.S.* // *Anal. Calorim.* 1984. V. 5. P. 25.
12. *Fox T.G.* // *Bull. Am. Phys. Soc.* 1956. V. 1. P. 123.

The Effect of Blending Conditions on the Phase State of Polycarbonate–Polysulfone Blends

М. М. Кербер и Ю. К. Годовский

Karpov Institute of Physical Chemistry, Ul. Obukha 10, Moscow, 103064 Russia

Abstract – The methods of differential scanning calorimetry, dynamical mechanical analysis, and electron microscopy were used to study the compatibility of melt-blended polysulfone and polycarbonate. It is shown that, under certain blending conditions, polysulfone and polycarbonate can give homogeneous mixture. The transition of the blend into a homogeneous state is strongly dependent on the processing conditions (the time of residence of the polymers in the molten state, the temperature, etc.).