

УДК 541.64:539.199

## СОВМЕСТИМОСТЬ КОМПОНЕНТОВ И РЕЛАКСАЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ В СМЕСЯХ ПОЛИКАРБОНАТА И ПОЛИБУТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

© 1994 г. В. А. Данилов\*, И. И. Перепечко\*, В. В. Нижегородов\*,  
Ю. К. Годовский\*\*, Е. В. Конюхова\*\*, С. И. Белоусов\*\*

*\*Московская государственная академия автомобильного и тракторного машиностроения  
105839 Москва, Б. Семеновская, 38*

*\*\*Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л. Я. Карпова  
103064 Москва, ул. Обуха, 10*

Поступила в редакцию 12.05.93 г.

Методом свободных крутильных колебаний на обратном крутильном маятнике исследованы совместимость компонентов и релаксационные процессы в смеси поликарбонат–полибутилентерефталат в зависимости от времени и температуры смешения. Обнаружено, что при малых временах смешения смесь является несовместимой: у нее наблюдаются две температуры стеклования, связанные со стеклованием каждого компонента. Увеличение времени смешения приводит к уменьшению динамического модуля смеси, уменьшению степени кристалличности полибутилентерефталата в смеси и вырождению двух температур стеклования компонентов в смеси в одну. Аналогичные изменения вызывает и увеличение времени смешения. Высказано предположение, что основной вклад в свойства смеси вносит реакция межцепного обмена, глубина протекания которой существенно зависит от условий смешения.

Несмотря на широкое практическое использование смесей полимеров на основе поликарбоната и полибутилентерефталата (ПБТ), которые являются одними из самых перспективных конструкционных материалов, вопрос о совместимости компонентов в этих смесях все еще остается открытым. Сложность задачи заключается в том, что существенное влияние на физические свойства данной смеси полимеров оказывает реакция межцепного обмена, глубина протекания которой зависит от состава смеси и условий смешения [1, 2]. Изучение этого вопроса является важным еще вследствие того, что реакция межцепного обмена вносит свой вклад в свойства смеси при переработке полимеров в технологическом процессе, поэтому необходимо управлять этой реакцией. В работе [3] изучено влияние реакции межцепного обмена на ряд физических свойств и совместимость компонентов смеси ПК–ПБТ. Цель настоящей работы – изучение влияния условий смешения на динамические механические свойства смеси ПК–ПБТ и совместимость исходных полимеров.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования проводили методом свободных крутильных колебаний на обратном крутильном маятнике [4]. В процессе исследования измеряли динамический модуль сдвига  $G'$ , тангенс угла механических потерь  $\operatorname{tg} \delta$  и низкочастотную ско-

рость сдвиговых волн  $C$ , в интервале температур  $-180^\circ \dots +250^\circ$ . Погрешность измерения  $G'$  составляла 2 - 4%,  $\operatorname{tg} \delta$  – 5 - 6%,  $C$  – 1 - 2%. Температуру измеряли с точностью  $0.1^\circ\text{C}$ . Перед измерением образцы термостатировали при заданной температуре в течение 15 - 20 мин.

Объектом исследования служила смесь ПК : ПБТ = 0.5 : 0.5 (цифры указывают весовую долю компонентов), полученная из отечественных гомополимеров ПК ( $M = 3 \times 10^4$ ) и ПБТ ( $M = 6 \times 10^4$ ) в статистическом смесителе пластикордер "Бранденберг". Условия смешения варьировали временем смешения и температурой смешения. Исследовали также исходные компоненты ПК и ПБТ. Сведения об образцах даны в таблице.

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены результаты исследования низкочастотной скорости сдвиговых волн в зависимости от температуры как для исходных компонентов, так и для смесей ПК–ПБТ, полученных при различных условиях смешения. Сравнительный анализ результатов исследования исходных компонентов (кривая 1 – ПК, кривая 2 – ПБТ) показывает следующее. Во-первых, при температурах ниже  $45^\circ$  и выше  $155^\circ\text{C}$  низкочастотная скорость сдвиговых волн в ПБТ больше скорости сдвиговых волн в ПК. Так, при температуре  $-170^\circ\text{C}$   $C_{\text{ПК}} = 1160 \text{ м/с}$ , а  $C_{\text{ПБТ}} = 1380 \text{ м/с}$ . При  $170^\circ\text{C}$   $C_{\text{ПК}} = 30 \text{ м/с}$ ,  $C_{\text{ПБТ}} = 280 \text{ м/с}$ . ПК является

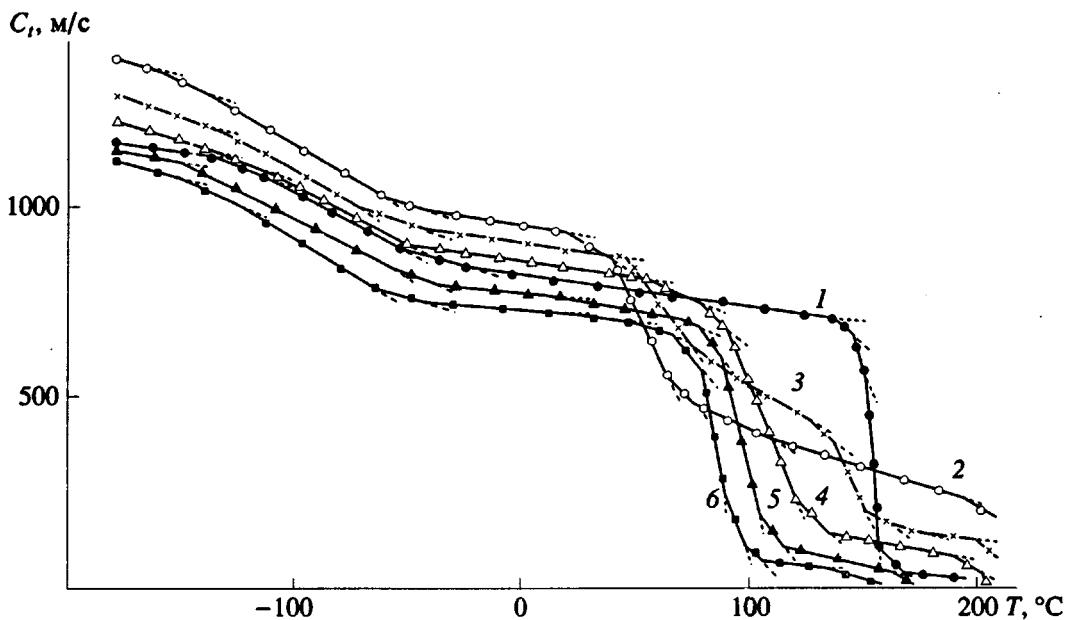


Рис. 1. Температурные зависимости скорости сдвиговых волн. Здесь и на рис. 5 номера кривых соответствуют номерам образцов в таблице.

аморфным полимером, ПБТ – частично кристаллическим. При низких температурах ( $<45^{\circ}\text{C}$ ) как ПК, так и аморфные прослойки ПБТ находятся в стеклообразном состоянии. Более высокая скорость сдвиговых волн в ПБТ в этом случае может быть обусловлена как наличием кристаллитов, так и особым видом надмолекулярной организации проходных цепей в аморфных областях ПБТ. При высоких температурах ( $T > 155^{\circ}\text{C}$ ) как ПК, так и аморфные прослойки ПБТ находятся в высокоэластическом состоянии, но наличие кристаллитов в ПБТ приводит к более высокой скорости в ПБТ, чем в ПК; причем скорость сдвиговых волн в ПБТ при  $170^{\circ}\text{C}$  в  $\sim 9$  раз больше, чем в ПК. Во-вторых, в области температур  $45 - 155^{\circ}\text{C}$  наблюдается иное соотношение между скоростями сдвиговых волн в ПК и ПБТ. Скорость сдвиговых волн в ПК выше, чем в ПБТ, так как ПК находится в стеклообразном состоянии, а аморфные прослойки ПБТ в высокоэластич-

ком. Таким образом, наличие кристаллитов в ПБТ и отсутствие их в ПК четко коррелирует с характером температурных зависимостей  $C_1 = f(T)$  для ПК и ПБТ. В-третьих, анализ температурных зависимостей  $C_1 = f(T)$  показывает, что температура стеклования ПК  $T_c = 152^{\circ}\text{C}$ , температура стеклования аморфных прослоек ПБТ  $T_c = 45^{\circ}\text{C}$ . Разность между температурами стеклования ПК и ПБТ составляет  $107^{\circ}\text{C}$ . Температуры стеклования определяли по наибольшему изменению температурного коэффициента скорости сдвиговых волн  $\Delta C / \Delta T$  на зависимостях  $C_1 = f(T)$ .

Что же будет наблюдаться при смешении аморфного ПК и кристаллического ПБТ? Фазовая диаграмма смеси ПК–ПБТ, приведенная в работе [5], показывает, что верхняя критическая точка данного состава смеси равна  $250^{\circ}\text{C}$ . Следовательно, в исследованном интервале температур смеси ПК–ПБТ являются несовместимыми и для них должны наблюдаться две температуры стеклования. Действительно, анализ результатов исследования образца смеси ПК–ПБТ, полученного при температуре смешения  $265^{\circ}\text{C}$  в течение 5 мин (образец 3, рис. 1) показывает, что эта смесь является несовместимой: для нее характерно наличие двух температур стеклования, соответствующих стеклование каждого из компонентов. Однако некоторое смещение температур стеклования в смеси навстречу друг другу по сравнению с температурами стеклования исходных компонентов (рис. 2) свидетельствует о том, что в системе несовместимых ПК и ПБТ наблюдается взаимодействие.

#### Условия смешения

Образец, №	Состав	Температура смешения $T_{\text{см.}}, ^{\circ}\text{C}$	Время смешения $t, \text{мин}$
1	ПК	-	-
2	ПБТ	-	-
3	ПК–ПБТ	265	5
4	ПК–ПБТ	260	30
5	ПК–ПБТ	260	60
6	ПК–ПБТ	285	30

На рис. 1 при анализе зависимости  $C_s = f(T)$  для образца 3 видно, что в области температур выше температуры стеклования ПК, в которой как ПК, так и аморфные прослойки ПБТ находятся в высокоэластическом состоянии, значения скорости сдвиговых волн в смеси имеют достаточно высокую величину (например, при  $170^\circ\text{C}$ ,  $C_s = 150 \text{ м/с}$ ). Это указывает на то, что в смеси ПК–ПБТ, выдержанной при  $265^\circ\text{C}$  в течение 5 мин, сохраняются кристаллиты ПБТ.

На рис. 3 приведены значения динамического модуля сдвига как исходных компонентов, так и смесей полимеров в зависимости от времени смешения при  $-170$ ,  $0$  и  $170^\circ\text{C}$ . Видно, что динамический модуль сдвига смеси полимеров ПК–ПБТ, полученной при  $T_{\text{см}} = 265^\circ\text{C}$  и  $\tau = 5$  мин (образец 3), определяется аддитивным вкладом модулей исходных компонентов во всей области температур. Исключение составляют две области температур, соответствующие стеклованию каждого из компонентов, в которых значения модулей смеси выходят за рамки, ограниченные значениями модулей исходных компонентов. Такой выход модуля смеси за пределы, ограниченные исходными компонентами, связан с взаимодействием компонентов [6].

Таким образом, смесь ПК–ПБТ, полученная смешением компонентов при  $265^\circ\text{C}$  в течение 5 мин, является несовместимой. В этой смеси сохраняются кристаллиты ПБТ. Между компонентами обнаруживается взаимодействие, которое проявляется в смещении температур стеклования компонентов, аномальном поведении модуля сдвига в областях стеклования компонентов.

Анализ температурной зависимости скорости низкочастотных сдвиговых волн образца смеси ПК–ПБТ, выдержанного при  $260^\circ\text{C}$  в течение 30 мин (рис. 1, кривая 4), показывает, что значения скорости сдвиговых волн для данного образца во всем интервале температур (кроме температур  $53 - 103^\circ\text{C}$ ) меньше, чем для образца смеси ПК–ПБТ, выдержанного в расплаве при  $260^\circ\text{C}$  в течение 5 мин (рис. 1, кривая 3). Кроме того, значения скорости сдвиговых волн при  $T > 150^\circ\text{C}$  для образца 4 хотя и ниже, чем для образца 3, но все равно имеют достаточно высокую величину (при  $170^\circ\text{C}$   $C_s = 110 \text{ м/с}$ ). Это свидетельствует о наличии в смеси кристаллитов ПБТ, хотя и в меньшей степени, т.е. при увеличении времени выдержки в расплаве степень кристалличности уменьшается. И, наконец, самым важным, что следует из анализа зависимости  $C_s = f(T)$  для образца 4, является то, что в области  $\alpha$ -релаксации наблюдается один температурный переход, соответствующий стеклованию полимера. Две температуры стеклования для ПК и ПБТ в смеси ПК–ПБТ при увеличении времени выдержки в расплаве до 30 мин сливаются в одну (рис. 2). Температура стеклования образца 4 расположена между температурами стеклования ПК и ПБТ и имеет

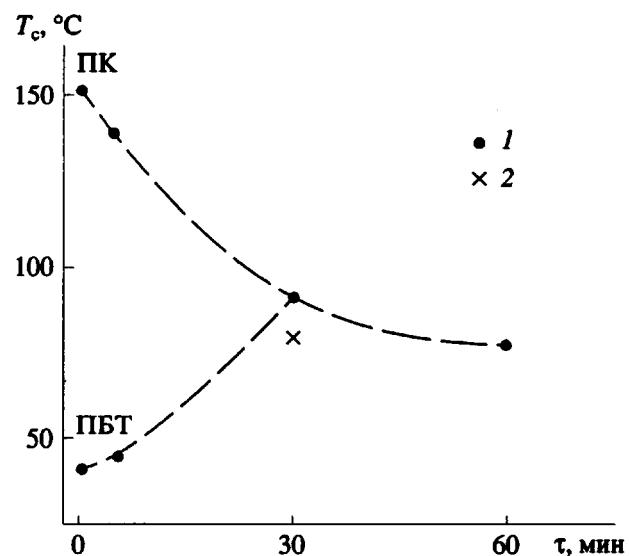


Рис. 2. Зависимость температуры стеклования от времени смешения  $\tau$ . Тёмпература смешения  $260$  (1) и  $285^\circ\text{C}$  (2).

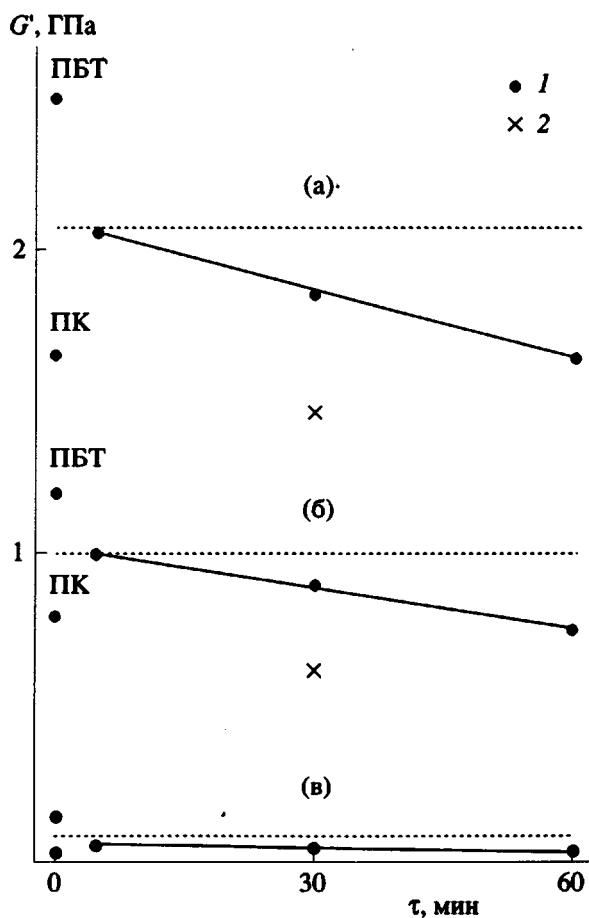


Рис. 3. Зависимость динамического модуля сдвига от времени смешения:  $T = -170$  (а),  $0$  (б) и  $170^\circ\text{C}$  (в).  $T_{\text{см}} = 260$  (1) и  $285^\circ\text{C}$  (2). Штриховые линии – расчетные значения  $G'$  смеси с учетом аддитивного вклада компонентов.

значение  $T_c = 92^\circ\text{C}$ . А такие смеси, у которых имеется только одна температура стеклования, расположенная между температурами стеклования исходных компонентов, обычно являются совместимыми.

Дальнейшее увеличение времени смешения компонентов при той же температуре ( $T_{\text{см}} = 260^\circ\text{C}$ ,  $t = 60$  мин) приводит к уменьшению степени кристалличности практически до нуля, дальнейшему понижению скорости сдвиговых волн во всем интервале температур (рис. 1, кривая 5) и смешению температуры стеклования в более низкую область (рис. 2). Зависимость  $C_s = f(T)$  выглядит как типичная зависимость скорости сдвиговых волн однофазного аморфного полимера.

Аналогичных изменений в вязкоупругих свойствах смеси ПК–ПБТ можно достичь не только увеличением времени смешения компонентов, а более высокой температурой смешения. Это подтверждает анализ зависимости скорости сдвиговых волн от температуры образца смеси ПК–ПБТ, полученного смешением при  $285^\circ\text{C}$  в течение 30 мин (рис. 1, кривая 6). Характерно, что изменения вязкоупругих свойств для этого образца даже более существенны, чем для образца смеси ПК–ПБТ, полученного смешением при  $260^\circ\text{C}$  в течение 60 мин. Выдержка при более высокой температуре ( $T_{\text{см}} = 285^\circ\text{C}$ ) приводит к тем же изменениям (уменьшение  $C_s$ ,  $G'$  и степени кристалличности, переход к одной температуре стеклования и смешение ее в сторону низких температур), что и при температуре  $T_{\text{см}} = 260^\circ\text{C}$ , но за

более короткое время. Таким образом, анализ температурных зависимостей скорости сдвиговых волн, температур стеклования компонентов и динамического модуля сдвига в смеси полимеров ПК–ПБТ от условий смешения позволяет сделать следующие выводы. При относительно низкой температуре и малых временах смешения смесь ПК и ПБТ представляет собой несовместимую систему, в которой сохраняются кристаллиты ПБТ. Увеличение времени или температуры смешения ведет к уменьшению степени кристалличности (причем степень кристалличности достигает нуля [3]), уменьшению скорости сдвиговых волн и динамического модуля сдвига и совместимости компонентов.

Можно предположить, что уменьшение модуля сдвига смеси с увеличением времени или температуры смешения может быть связано с уменьшением степени кристалличности ПБТ в его смеси с ПК. Модуль смеси также может уменьшаться и в результате каких-то других процессов, протекающих в смеси, когда она находится в расплаве, например термодеструкции, реакции межцепочечного обмена [3]. При высоких температурах в расплаве, когда смесь ПК–ПБТ совместима, происходит деструкция полимерных цепей с образованием свободных радикалов. В результате деструкции появляется возможность к выделению отдельных фрагментов полимерных цепей с последующим обменом этими фрагментами между полимерами. Исходные компоненты в смеси полимеров в результате межцепочечного обмена меняют свое химическое строение и становятся статистическими блок-сополимерами. Реакция межцепочечного обмена улучшает совместимость. Совместимость улучшается как за счет уменьшения молекулярной массы компонентов, так и за счет появления новых макромолекул, имеющих новое химическое строение, отличное от химического строения ПК и ПБТ.

Таким образом, в результате деструкции полимерных цепей и реакции межцепочечного обмена между отдельными фрагментами молекул ПК и ПБТ при смешении данных полимеров, вновь образованные полимерные соединения уже не могут кристаллизоваться, как молекулы ПБТ. В этом случае мы имеем дело не с чистой смесью ПК и ПБТ, а со смесью уже блок-сополимеров на основе ПК и ПБТ, характеризующейся более низким значением модуля сдвига, в которой отсутствуют кристаллиты ПБТ и которая имеет однородную структуру. Это подтверждается зависимостью динамического модуля сдвига смеси ПК–ПБТ от времени смешения, приведенной для температуры  $155^\circ\text{C}$ , при которой аморфные прослойки ПБТ находятся уже в высокоэластическом состоянии, а поликарбонат – в стеклообразном (рис. 4). Из рисунка видно, что при смешении ПК и ПБТ при  $265^\circ\text{C}$  в течение 5 мин, когда компоненты несовместимы, значения модуля

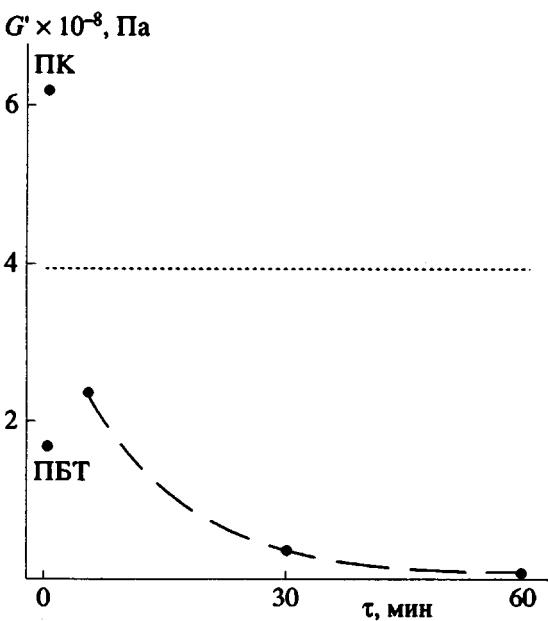


Рис. 4. Зависимость динамического модуля сдвига от времени смешения при  $T = 155^\circ\text{C}$  ( $T_{\text{см}} = 260^\circ\text{C}$ ).

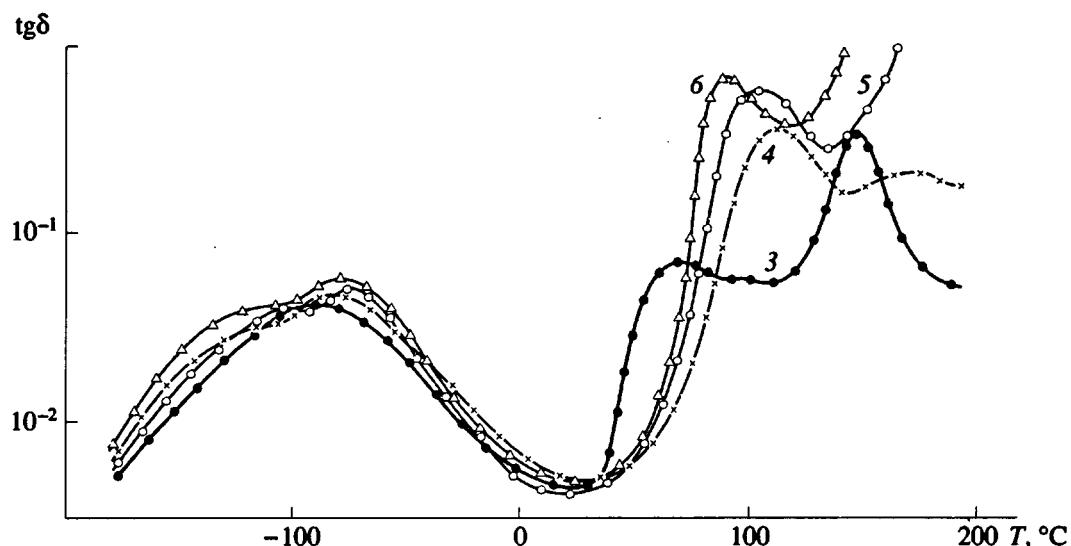


Рис. 5. Температурные зависимости тангенса угла механических потерь смеси ПК-ПБТ.

сдвига смеси хотя отклоняются от аддитивного закона, но все равно лежат между модулями исходных компонентов. При больших временах смешения, несмотря на то, что исходный ПК, находящийся в стеклообразном состоянии, имеет величину динамического модуля  $6.22 \times 10^8$  Па, модуль ПБТ –  $1.71 \times 10^8$  Па, а модуль образца смеси ПК-ПБТ, полученной смешением при  $T_{\text{см}} = 260^\circ\text{C}$  в течение 30 мин, равен  $0.39 \times 10^8$ , что в 15 раз меньше модуля ПК и в 4 раза меньше модуля ПБТ. Следовательно, ПК как такового в данной смеси уже нет, поскольку в противном случае стеклообразный ПК вносил бы свой вклад в величину динамического модуля сдвига смеси.

Полученные результаты подтверждаются данными рис. 5, на котором приведены зависимости  $\text{tg}\delta$  от температуры для всех образцов смеси ПК-ПБТ. В области  $\alpha$ -релаксации для образца 3 как смеси несовместимых компонентов, мы наблюдаем два максимума механических потерь, соответствующих стеклованию компонентов. Увеличение времени или температуры смешения приводит к появлению уже одного максимума механических потерь, расположенного между  $\alpha$ -максимумами исходных компонентов, причем при увеличении времени смешения этот максимум сдвигается в сторону низких температур.

Рассмотрение результатов исследования в области низких температур ( $\beta$ -релаксация) показывает, что для несовместимой смеси ПК-ПБТ, когда реакция межцепочечного обмена еще не успевает развиться,  $\beta$ -максимум имеет размытый вид,

без проявления признаков мультиплетности. При увеличении времени или температуры смешения на низкотемпературной ветви  $\beta$ -максимума начинает проявляться еще один пик. Так как за  $\beta$ -релаксацию ответственно локальное движение отдельных фрагментов основной цепи или боковых привесков, то появление нового максимума свидетельствует о появлении новых кинетических элементов в полимерных цепях исследуемой смеси, которые отсутствовали или не проявлялись в несовместимой смеси ПК и ПБТ.

Таким образом, и анализ зависимостей  $\text{tg}\delta$  от температуры приводит к выводу о существенной зависимости вязкоупругих свойств и совместимости компонентов в смеси ПК-ПБТ от условий смешения.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Devaux J., Godard P., Mercier J.P. // Polym. Eng. Sci. 1982. V. 22. № 4. P. 229.
2. Hobbs S.Y., Dekkers M.E.J., Watkins V.H. // Polym. Bull. 1987. V. 17. № 4. P. 335.
3. Конюхова Е.В., Бессонова Н.П., Белоусов С.И., Фельдман В.И., Годовский Ю.К. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 33. № 11. С. 2405.
4. Максимов А.В., Кузьмин В.П., Перепечко И.И. // Высокомолек. соед. А. 1989. Т. 21. № 9. С. 2012.
5. Авдеев Н.Н., Чалых А.Е. // Тез. докл. II Всесоюз. конф. "Смеси полимеров". Казань, 1990. С. 25.
6. Перепечко И.И., Данилов В.А., Нижегородов В.В., Бессонова Н.П., Конюхова Е.В. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 2. С. 174.

# Compatibility of the Components and Relaxation Processes in Polycarbonate–Poly(butylene Terephthalate) Blends

V. A. Danilov\*, I. I. Perepechko\*, V. V. Nizhegorodov\*, Yu. K. Godovskii\*\*,  
E. V. Konyukhova\*\*, and S. I. Belousov\*\*

\*Moscow State Academy of Automobile and Tractor Mechanical Engineering, Bol'shaya Semenovskaya ul. 38,  
Moscow, 105839 Russia

\*\*Karpov Institute of Physical Chemistry, ul. Obukha 10, Moscow, 103064 Russia

**Abstract** – Compatibility of the components and relaxation processes in polycarbonate–poly(butylene terephthalate) blend were studied with the method of free torsional oscillation using an inverse torsion pendulum. It was found that at small blending times, the components of the blend were incompatible: the blend showed two glass transition temperatures, each related to the glass transition of each individual component. Increasing the blending time resulted in a decrease in dynamic modulus of the blend, in a decrease in the degree of crystallinity of the poly(butylene terephthalate) in the blend, and degeneration of the two glass transition temperatures of the components to a single glass transition temperature. Increasing the blending temperature was found to have a similar effect. It was suggested that the properties of the blend were predominantly ruled by the reaction of interchain exchange, which is strongly controlled by the blending conditions.