

УДК 541.64:536.7

## ВЛИЯНИЕ СООТНОШЕНИЯ КОМПОНЕНТОВ НА ФАЗОВЫЙ СОСТАВ СМЕСИ ПОЛИСУЛЬФОН-ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ

© 1996 г. И. Л. Дубникова\*, Г. Н. Корниенко\*\*, Л. В. Компаниец\*, А. О. Баранов\*,  
А. Я. Горенберг\*, С. Р. Лебедев\*, Р. А. Турусов\*, Э. В. Прут\*

\* Институт химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук  
117977 Москва, ул. Косякова, 4

\*\* Государственный научно-исследовательский институт медицинских полимеров  
117246 Москва, Научный проезд, 10

Поступила в редакцию 06.06.95 г.

Методом ДСК исследованы теплофизические свойства смесей полисульфон-ПЭТФ различного состава. Показано, что температура стеклования полисульфона уменьшается с увеличением содержания ПЭТФ до 15 мас. %. В этой же области составов температура плавления ПЭТФ понижается с уменьшением его содержания в смеси. Изменение температуры стеклования полисульфона достаточно хорошо описывается уравнением Фокса для совместимых полимеров, а изменение температуры плавления – уравнением Ниши-Уэнга при отрицательном значении параметра совместимости. Экспериментальные теплофизические и электронно-микроскопические данные указывают на образование гомогенной аморфной фазы при содержании ПЭТФ менее 15 мас. %.

Смешение полимеров является перспективным методом получения материалов с улучшенными характеристиками [1, 2]. В последнее время опубликовано значительное число работ по исследованию смесей полимеров на основе ПЭТФ, ПК и других теплостойких полимеров [3, 4]. В то же время значительно меньше исследованы смесевые композиции на базе одного из наиболее термостойких термопластов – полисульфона. Данные смеси представляют интерес для создания теплостойких полимерных материалов, а также высокопрочных полимерных матриц при разработке композиционных материалов.

Свойства смесей определяются их структурной организацией, и в первую очередь фазовым составом, который зависит от соотношения компонентов и условий их смешения. Поэтому изучение влияния данных параметров на фазовый состав смесей является важным для оптимизации свойств смесевых материалов.

В настоящей работе проведено исследование влияния состава смеси и режимов охлаждения пленочных образцов на теплофизические свойства полимерных смесей на основе полисульфона и ПЭТФ.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве исходных материалов использовали полисульфон марки ПСФ-150 (плотность  $\rho = 1.24 \text{ г}/\text{см}^3$ ) и ПЭТФ марки ПЭТФ-ТК ( $\rho = 1.38 \text{ г}/\text{см}^3$ ).

Полимерные композиции готовили смешением в расплаве в лабораторном двухроторном ста-

тическом смесителе типа "Брабендэр". Смешение осуществляли при 533 К и скорости вращения роторов 50 об/мин в течение 10 мин, регистрируя вращающий момент. Перед смешением компоненты сушили в вакуумном термошкафу в течение 1 суток при 373 К. Исходные полимеры также подвергали переработке в смесителе в тех же условиях.

Образцы гомополимеров и смесевых композиций для исследования фазового состава готовили в виде пленок толщиной 300–400 мкм методом прессования под давлением (16 МПа) при 543 К, время выдержки под давлением составляло 10 мин. Пленки медленно охлаждали со скоростью 10 град/мин или закаливали.

Морфологию полимерных смесей и размеры частиц дисперсной фазы исследовали методом сканирующей электронной микроскопии на приборе "Jeol JSM-35C". Образцы получали с помощью низкотемпературных сколов пленок с последующим напылением золотом.

Температурные переходы в исходных полимерах и в смесевых композициях исследовали методом ДСК на дифференциальном сканирующем калориметре "Du Pont DSC-910". Образцы массой 10–12 мг в герметически закрытых алюминиевых капсулах нагревали со скоростью 20 град/мин в диапазоне 273–623 К. Из термограмм ДСК определяли температуру стеклования  $T_c$ , температурный интервал стеклования  $\Delta T_c$ , величину скачка теплоемкости  $\Delta C_p$ , температуру плавления  $T_{\text{пп}}$ , интервал плавления  $\Delta T_{\text{пп}}$ , а также энталпию плавления  $\Delta H_{\text{пп}}$  и энталпию рекристаллизации

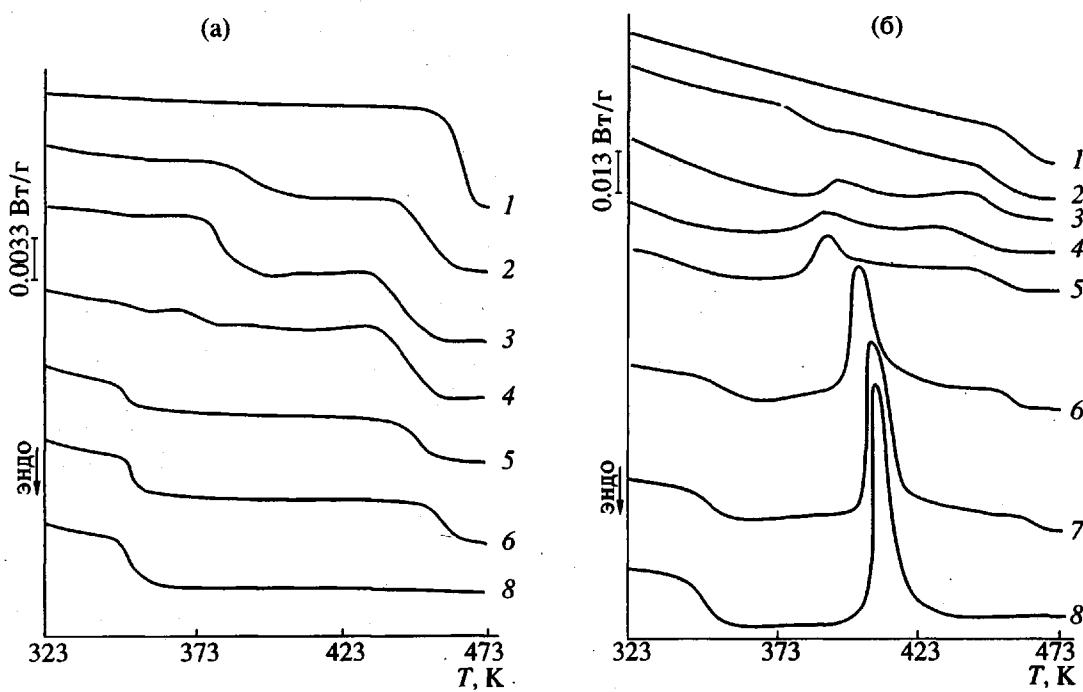


Рис. 1. Термограммы ДСК в области 323–473 К медленно охлажденных (а) и закаленных (б) образцов смесей полисульфон–ПЭТФ с массовым соотношением компонентов 100 : 0 (1), 95 : 5 (2), 90 : 10 (3), 85 : 15 (4), 75 : 25 (5), 50 : 50 (6), 25 : 75 (7) и 0 : 100 (8).

$\Delta H_{\text{рек}}$ . Значения  $\Delta C_p$ ,  $\Delta H_{\text{рек}}$  и  $\Delta H_{\text{пл}}$  относили к содержанию компонента в смеси.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

С целью изучения фазового состава смесей были исследованы температурные переходы в интервале 323–573 К. Из-за различной интенсивности температурных переходов кривые ДСК исходных компонентов и смесей представлены в двух диапазонах: 323–473 К (I) и в области плавления ПЭТФ 473–573 К (II).

На рис. 1 приведены термограммы ДСК в области I для исходных полимеров и их смесей разных составов при медленном охлаждении (а) и закалке (б). Видно, что как состав смесей, так и условия охлаждения влияют на характер термограмм.

Зависимость  $T_c$  полисульфона от содержания ПЭТФ приведена на рис. 2 (кривая 1). Видно, что  $T_c$  полисульфона практически не зависит от режима охлаждения, но сильно зависит от состава смеси, а именно, проходит через минимум при соотношении полисульфон : ПЭТФ = 85 : 15. Эти данные указывают на различие фазового состава смесей при содержании ПЭТФ ниже и выше 15 мас. %.

В отличие от  $T_c$  аморфного полисульфона  $T_c$  частично кристаллического ПЭТФ зависит от

скорости охлаждения. Температура стеклования закаленных образцов (347 К) ниже, чем у медленно охлажденных (351 К) (рис. 2, кривые 2 и 3). Различие в значениях  $T_c$  аморфной фазы частично кристаллизующихся полимеров может быть обусловлено большей неоднородностью структу-

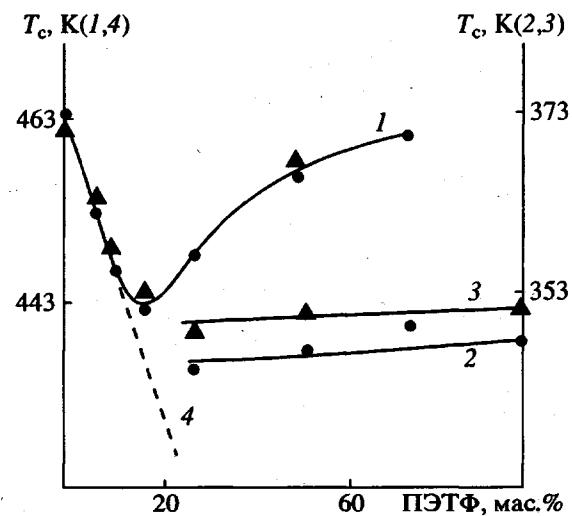


Рис. 2. Зависимости температур стеклования  $T_c$  полисульфона (1) и ПЭТФ (2, 3) от состава смеси для разных режимов охлаждения: кружки – закалка, треугольники – медленное охлаждение. Прямая 4 рассчитана по уравнению (1а).

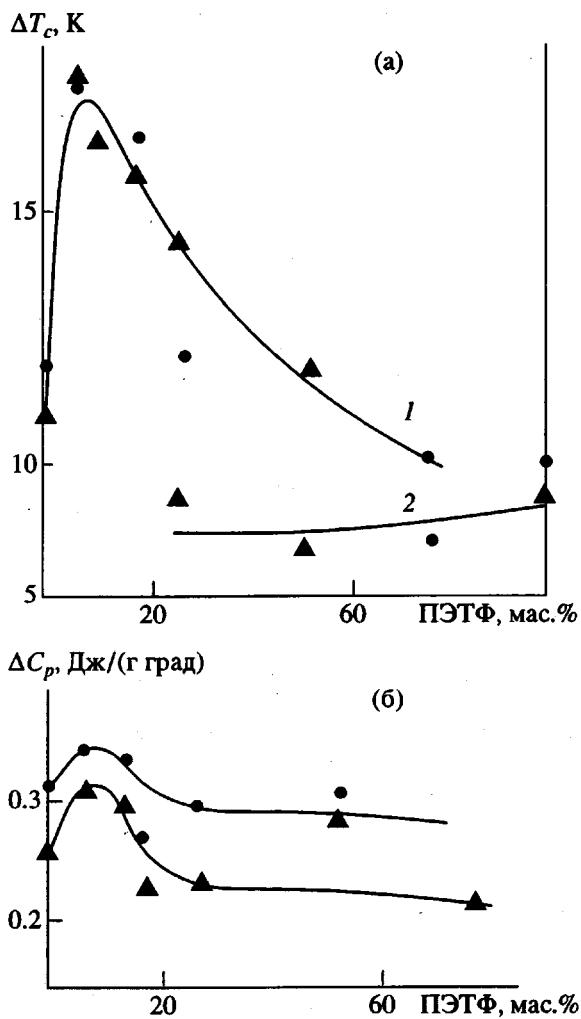


Рис. 3. Зависимости температурного интервала стеклования  $\Delta T_c$  полисульфона (1) и ПЭТФ (2) (а) и скачка теплоемкости  $\Delta C_p$  полисульфона (б) от состава смеси для разных режимов охлаждения: кружки – закалка, треугольники – медленное охлаждение.

ры некристаллических областей при закалке. При обоих режимах охлаждения  $T_c$  ПЭТФ практически не изменяется по сравнению с  $T_c$  исходного полимера с уменьшением его содержания в смеси до 15 мас. %. При более низком содержании ПЭТФ характерный для него скачок теплоемкости в температурном диапазоне I отсутствует. В то же время при содержании ПЭТФ в смесях ниже 15 мас. % в области 388–413 К, промежуточной между температурами стеклования полисульфона и ПЭТФ, на кривых ДСК наблюдается переход, не характерный для смесей других составов (рис. 1). Он проявляется особенно отчетливо для медленно охлажденных образцов. Для закаленных образцов данный переход наблюдается только при соотношении полисульфон : ПЭТФ = 95 : 5, для остальных смесей он перекрывается пиком

перекристаллизации. Одной из причин появления промежуточного перехода может быть образование новой фазы в смесях с малым содержанием ПЭТФ. Это предположение требует дальнейшего исследования.

Таким образом, приведенные результаты свидетельствуют о том, что при небольших содержаниях ПЭТФ в смеси происходит взаимное растворение компонентов в аморфной фазе. При более высоком содержании ПЭТФ смеси гетерогенны и  $T_c$  ПЭТФ постоянна, а  $T_c$  полисульфона стремится к значению, характерному для исходного полимера.

Изменение  $T_c$  полисульфона в области составов до 15% ПЭТФ можно проанализировать на основе уравнения Фокса для совместимых смесей [1]

$$\frac{1}{T_{c_1}} = \frac{1 - w_2}{T_{c_1}^*} + \frac{w_2}{T_{c_2}^*}, \quad (1)$$

где  $T_{c_1}$  – температура стеклования полисульфона в смеси;  $T_{c_1}^* = 463$  К и  $T_{c_2}^* = 347$  К (351 К) – температуры стеклования индивидуальных полисульфона и ПЭТФ соответственно;  $w_2$  – массовая доля ПЭТФ в смеси.

Так как анализируются смеси, в которых максимальная массовая доля ПЭТФ  $w_2 = 0.15$ , то выражение (1) можно преобразовать к следующему виду:

$$T_{c_1} = \frac{T_{c_1}^*}{1 + \frac{T_{c_1}^* - T_{c_2}^*}{T_{c_2}^*} \Phi_2} \approx T_{c_1}^* \left( 1 - \frac{T_{c_1}^* - T_{c_2}^*}{T_{c_2}^*} \Phi_2 \right) \quad (1a)$$

( $\Phi_2$  – объемная доля ПЭТФ в смеси). Здесь  $T_{c_2}^* = 347$  К и  $(T_{c_1}^* - T_{c_2}^*)/T_{c_2}^* \approx 0.33$ . Поскольку величина  $0.33\Phi_{2\max} = 0.05$ , т.е. существенно меньше единицы, знаменатель можно разложить в ряд. Для  $T_{c_2}^* = 351$  К данное условие также выполняется. Итак, зависимость температуры стеклования полисульфона для изученных смесей описывается линейным уравнением (1a) (рис. 2, прямая 4). Видно хорошее соответствие рассчитанных и экспериментальных температур стеклования при содержании ПЭТФ до 15 мас. %. Это означает, что в данном случае происходит образование гомогенной аморфной фазы с одной температурой стеклования. Следовательно, полисульфон и ПЭТФ образуют совместимую систему в ограниченном диапазоне составов.

Аналогичное поведение характерно и для ряда других частично совместимых смесей, таких как ПЭТФ–полиариленсульфоксид [3], ПВХ–полиуретан [5].

На частичную совместимость смесей при небольших содержаниях ПЭТФ указывают и зави-

сности температурного интервала стеклования  $\Delta T_c$  (рис. 3а) и скачка теплоемкости  $\Delta C_p$  полисульфона (рис. 3б) от состава. Из рис. 3а видно, что  $\Delta T_c$  полисульфона возрастает при увеличении содержания ПЭТФ в смеси до 15 мас. % и затем уменьшается. Для смесей, в которых полисульфон является матрицей, величина  $\Delta T_c$  выше, чем  $\Delta T_c$  индивидуального полисульфона. Величина интервала стеклования  $\Delta T_c$  ПЭТФ практически постоянна и равна таковой для индивидуального ПЭТФ. Величина  $\Delta T_c$  не зависит от режима охлаждения как для полисульфона, так и для ПЭТФ. Следовательно, уширение интервала стеклования указывает на рост локальных флуктуаций состава смеси [6] вследствие того, что структура полисульфона становится менее однородной.

Рост  $\Delta C_p$  полисульфона (рис. 3б) в той же области содержаний ПЭТФ подтверждает вывод об увеличении степени неоднородности структуры полисульфона. Однако в отличие от изменения температурного интервала стеклования величина  $\Delta C_p$  полисульфона зависит от режима охлаждения, а именно, она выше в случае закаленных образцов. При этом разность  $\Delta(\Delta C_p)$  величин  $\Delta C_p$  для закаленных и медленно охлажденных образцов зависит от состава смеси. Различие меньше при малых содержаниях ПЭТФ, когда смеси более гомогенны и индивидуальная фаза ПЭТФ практически отсутствует. Такое поведение определяется неоднородностью структуры полисульфона в смеси. Известно, что изменение теплоемкости при  $T_c$  обусловлено тремя основными вкладами – изменением конформационного набора, размораживанием свободного объема и изменением колебательного спектра [7]. Величины отдельных вкладов практически сравнимы между собой. Поэтому наблюдаемая зависимость  $\Delta(\Delta C_p)$  от состава смеси вызвана, по-видимому, не только размораживанием свободного объема, но и изменением конформационного набора и колебательного спектра полисульфона. Сопоставление этих вкладов требует дальнейшего анализа.

Существует эмпирическое соотношение, связывающее величину скачка теплоемкости для аморфных полимеров с температурой стеклования [8]

$$\Delta C_p T_c \approx 115 \text{ Дж/г} \quad (2)$$

Данное соотношение было проверено для полисульфона при разных составах смесей; результаты приведены в таблице. Видно, что наблюдается значительный разброс в величинах  $\Delta C_p T_c$ . Поэтому можно сделать только некоторые оценки: величина  $\Delta C_p T_c$  больше для закаленных образцов при всех составах смесей; для смесей с соотношениями полисульфон : ПЭТФ, равными 95 : 5 и 90 : 10, это произведение максимально. Приведенные результаты указывают на сложный ха-

рактер изменения структуры полимерных смесей при изменении их состава, особенно при ограниченной совместимости компонентов.

Соотношение полисульфон : ПЭТФ	$\Delta C_p T_c, \text{Дж/г}$	
	закаленные образцы	медленно охлажденные образцы
100 : 0	139	118
95 : 5	150	140
90 : 10	150	137
85 : 15	123	96
75 : 25	132	97
50 : 50	133	134

рактер изменения структуры полимерных смесей при изменении их состава, особенно при ограниченной совместимости компонентов.

Известно, что характер ДСК-термограмм ПЭТФ зависит от режима охлаждения материала [9]. В смесях, полученных медленным охлаждением, отсутствует экзотермический пик в области 403 К, связанный с процессом рекристаллизации ПЭТФ (рис. 1). Этот пик наблюдается в закаленных образцах всех составов за исключением образцов с соотношением полисульфон : ПЭТФ = 95 : 5. При этом соотношении компонентов также отсутствуют переходы стеклования и плавления ПЭТФ при обоих режимах кристаллизации.

Из анализа концентрационных зависимостей температуры  $T_{\text{тек}}$  и энталпии  $\Delta H_{\text{тек}}$  рекристаллизации для закаленных образцов (рис. 4) может быть получена информация о влиянии полисуль-

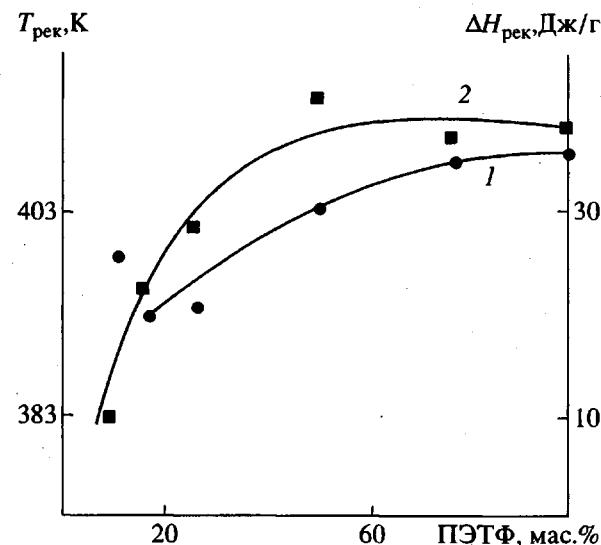


Рис. 4. Температура  $T_{\text{тек}}$  (1) и энталпия рекристаллизации  $\Delta H_{\text{тек}}$  (2) закаленных образцов смесей полисульфон-ПЭТФ как функция состава смеси.

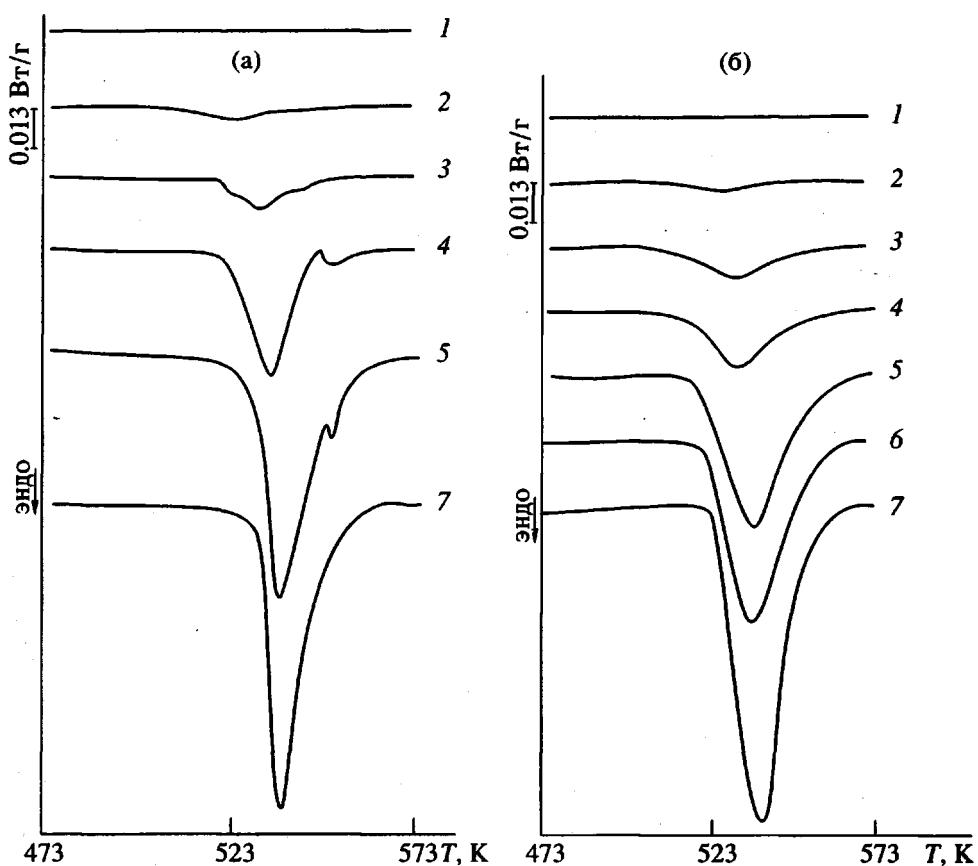


Рис. 5. Термограммы ДСК в области температур выше 473 К медленно охлажденных (а) и закаленных (б) образцов смесей полисульфон-ПЭТФ с массовым соотношением компонентов 95 : 5 (1), 90 : 10 (2), 85 : 15 (3), 75 : 25 (4), 50 : 50 (5), 25 : 75 (6) и 0 : 100 (7).

фона на структуру образующейся фазы ПЭТФ. По мере уменьшения содержания ПЭТФ в смеси значение  $T_{\text{пек}}$  сдвигается в сторону более низких температур, а величина  $\Delta H_{\text{пек}}$  уменьшается. Следовательно, процесс рекристаллизации ПЭТФ облегчается в матрице полисульфона, т.е. он протекает при более низких температурах, но менее интенсивно. По-видимому, при небольшом содержании ПЭТФ в смеси взаимное растворение компонентов увеличивает содержание дефектных межфазных областей и уменьшает долю полимера, способного к рекристаллизации.

На рис. 5 представлены термограммы ДСК для области температур выше 473 К. Следует отметить, что кривые плавления ПЭТФ практически идентичны для обоих режимов охлаждения, т.е. в процессе рекристаллизации формируется структура ПЭТФ, аналогичная структуре, образующейся при медленном охлаждении. На рис. 6 представлены зависимости  $T_{\text{пл}}$  и  $\Delta H_{\text{пл}}$  ПЭТФ от состава смеси. Видно, что при уменьшении содержания ПЭТФ ниже 25 мас. % обе величины падают. Учитывая сказанное, можно предположить, что при охлаждении расплава процесс кристаллизации ПЭТФ в присутствии полисульфона начи-

нается при более низкой температуре. Это приводит к образованию дефектных кристаллитов меньших размеров с более низкой  $T_{\text{пл}}$  и к снижению степени кристалличности. При содержании ПЭТФ 5 мас. % он не кристаллизуется – на термограммах ДСК пик плавления отсутствует, так как размеры его доменов становятся меньше размеров зародышей кристаллизации.

Если считать, что стандартная энталпия плавления постоянна для всех составов смеси, то уменьшение  $\Delta H_{\text{пл}}$  ПЭТФ (рис. 6) свидетельствует о снижении степени кристалличности ПЭТФ с уменьшением его содержания в смеси. По-видимому, с уменьшением размера частиц дисперсной фазы возрастает доля пограничных областей, где кристаллизация затруднена, что обусловливает аморфизацию ПЭТФ.

Влияние аморфного полимерного компонента смеси на  $T_{\text{пл}}$  кристаллической фазы второго компонента можно проанализировать на основе уравнения Ниши–Уэнга [10]

$$\frac{T_{\text{пл}}}{T_{\text{пл}}^*} = 1 + B \frac{V_2}{\Delta H_{\text{пл}}^*} \phi_1^2 \quad (3)$$

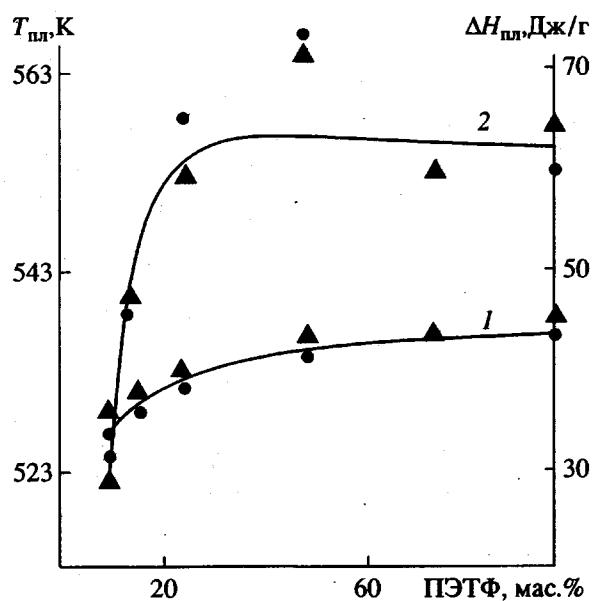


Рис. 6. Зависимости температуры плавления  $T_{пл}$  (1) и энталпии плавления  $\Delta H_{пл}$  (2) ПЭТФ от состава смеси для разных режимов охлаждения: кружки – закалка, треугольники – медленное охлаждение.

Здесь  $B = \chi_{12}RT/V_1$  при  $T = T_{пл}$ ;  $T_{пл}^*$  – температура плавления индивидуального ПЭТФ, измеренная при тех же условиях нагревания, что и для смесей;  $V_2, V_1$  – мольные объемы ПЭТФ и полисульфона соответственно;  $\Delta H_{пл}^*$  – стандартная энталпия плавления ПЭТФ;  $\chi_{12}$  – параметр совместимости;  $\Phi_1$  – объемная доля полисульфона в смеси;  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Уравнение (3) выведено для термодинамически равновесных температур плавления. Для их определения путем экстраполяции необходимо, согласно Гоффману–Виксу [11], получить зависимость температуры плавления от температуры кристаллизации для каждого состава смеси. В данной работе была измерена  $T_{пл}$  смесей при одинаковых и тех же условиях сканирования, и на рис. 7 представлена зависимость, рассчитанная в соответствии с уравнением (3). Естественно, эта зависимость имеет качественный характер. Тем не менее можно видеть, что изменение  $T_{пл}/T_{пл}^*$  хорошо описывается уравнением (3). Параметр  $B$ , следовательно, и  $\chi_{12}$ , имеет отрицательное значение. Это указывает на совместимость компонентов при содержании ПЭТФ менее 15 мас. %.

Такой вывод подтверждается и зависимостью температурного интервала плавления  $\Delta T_{пл}$  ПЭТФ от состава смеси (рис. 8). Как видно,  $\Delta T_{пл}$  резко возрастает при содержании ПЭТФ ниже 25%, что свидетельствует об увеличении ширины распре-

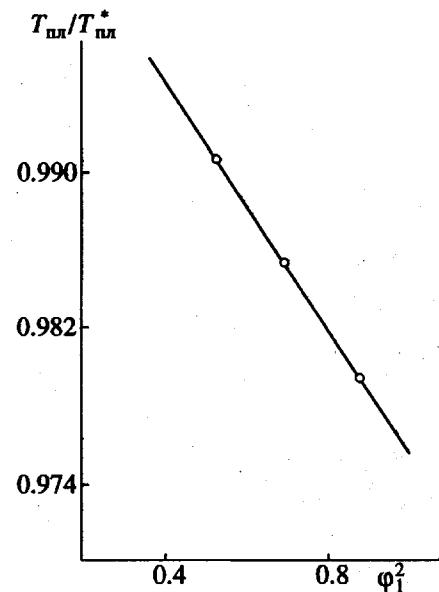


Рис. 7. Зависимость относительной температуры плавления ПЭТФ  $T_{пл}/T_{пл}^*$  от объемной доли полисульфона в смеси  $\Phi_1$ .

деления кристаллитов по размерам и их дефектности.

Выводы о фазовом составе смесей с разным соотношением компонентов, сделанные на основании данных ДСК, подтверждаются результатами исследования морфологии смесей, полученными методом электронной микроскопии. На рис. 9 приведены микрофотографии низкотемпературных сколов смесей с соотношениями полисульфон : ПЭТФ = 95 : 5, 90 : 10, 85 : 15 и 75 : 25. При содержании ПЭТФ 5 мас. % наблюдается слабо выраженная дисперсная фаза с очень малым размером частиц (0.1 мкм). Это соответствует отсутст-

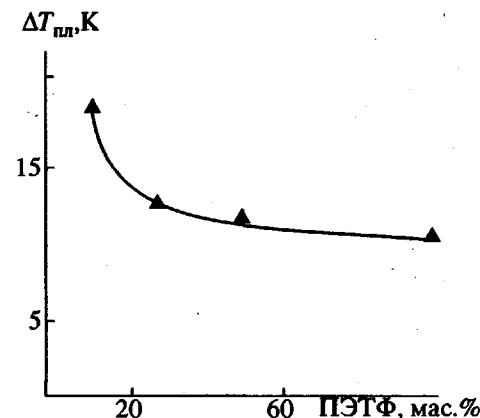


Рис. 8. Зависимость температурного интервала плавления  $\Delta T_{пл}$  ПЭТФ медленно охлажденных образцов от состава смеси.

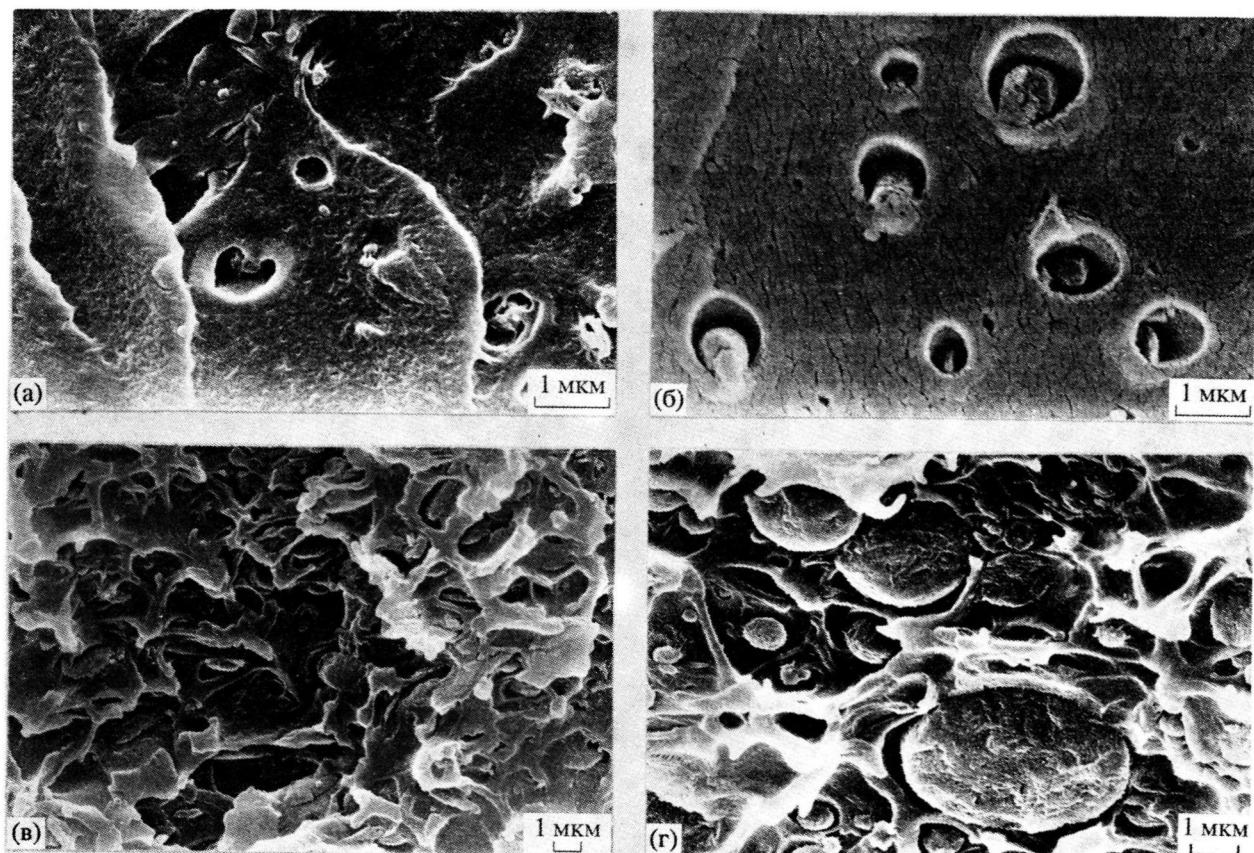


Рис. 9. Микрофотографии поверхностей низкотемпературных сколов образцов смесей полисульфон–ПЭТФ с массовым соотношением компонентов 95 : 5 (а), 90 : 10 (б), 85 : 15 (в) и 75 : 25 (г).

вию перехода стеклования (рис. 2) и пика плавления (рис. 6) на кривых ДСК. При 10 и 15 мас. % ПЭТФ размеры дисперсной фазы ПЭТФ также малы. Для данных составов на кривых ДСК отсутствует переход стеклования, но имеется пик плавления ПЭТФ. При увеличении содержания ПЭТФ до 25% размер частиц дисперсной фазы увеличивается до 3–5 мкм и система становится явно гетерогенной.

Следовательно, данная система относится к смесям с ограниченной совместимостью.

Таким образом, на основании приведенных теплофизических и электронно-микроскопических данных можно предположить следующий характер изменения фазового состава смеси при увеличении в ней доли ПЭТФ. При содержании ПЭТФ в смеси 5 мас. % происходит взаимное растворение компонентов и образование гомогенной аморфной фазы. ПЭТФ в этом состоянии полностью аморфизирован. При увеличении содержания ПЭТФ до 15 мас. % наряду с гомогенной аморфной фазой начинают формироваться несовершенные кристаллиты ПЭТФ. При содержании ПЭТФ свыше 15 мас. % смесь становится гетерогенной.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Polymer Blends / Ed. by D.R.Paul, S. Newman. New York: Acad. Press, 1979. V. 1.
2. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.
3. Кербер М.М., Годовский Ю.К. // Высокомолек. соед. А. 1993. Т. 35. № 7. С. 809.
4. Arzak A., Eguiazabal J.I., Nazabal J. // J. Mater. Sci. 1991. V. 26. № 21. P. 5939.
5. Баранов А.О., Нижегородов В.В., Перепечко И.И., Кнунянц М.И., Прут Э.В. // Высокомолек. соед. А. 1992. Т. 34. № 5. С. 66.
6. Olabisi O., Robeson L.M., Shaw M.T. Polymer-Polymer Miscibility. New York: Acad. Press, 1979.
7. Годовский Ю.К. Теплофизика полимеров. М.: Химия, 1982.
8. Годовский Ю.К. Теплофизические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1976.
9. Alfonso G.C., Pedemonte E., Ponzetti L. // Polymer. 1979. V. 20. № 1. P. 104.
10. Nishi T., Wang T.T. // Macromolecules. 1975. V. 8. № 6. P. 909.
11. Hoffman Y.D., Weeks J.J. // J. Res. Natl. Stand. A. 1962. V. 66. P. 13.

## The Effect of the Composition on the Phase Structure of Polysulfone–Poly(ethylene Terephthalate) Blends

I. L. Dubnikova\*, G. N. Kornienko\*\*, L. V. Kompaniets\*, A. O. Baranov\*,  
A. Ya. Gorenberg\*, S. R. Lebedev\*, R. A. Turusov\*, and E. V. Prut\*

\* Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences  
ul. Kosygina 4, Moscow, 117977 Russia

\*\* Research Institute of Medical Polymers  
Nauchnyi pr. 10, Moscow, 117246 Russia

**Abstract**—Thermophysical properties of the polysulfone–PET blends with different content of PET were studied by differential scanning calorimetry. Glass transition temperature of polysulfone was shown to decrease with increasing the content of PET in the polymer blend to 15 wt %. In this concentration range, melting temperature of PET was found to decrease with decreasing the content of PET in the PET–polysulfone blend. Variations in glass transition temperatures of polysulfone were well described by the Foks equation developed for compatible polymers, whereas variations in melting temperatures were described by the Nishi–Wang equation for polymer blends with the negative miscibility parameter. Experimental DSC and electron-microscopic data attested the development of a homogeneous amorphous phase in the polymer blends containing less than 15 wt % of PET component.