

УДК 541.64.536.4:532.13

СОВМЕСТИМОСТЬ И ВЯЗКОСТНЫЕ СВОЙСТВА СИСТЕМЫ ПОЛИКАРБОНАТ-ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ

© 2001 г. Н. Н. Авдеев*, В. В. Макарова*, С. В. Котомин*,
В. Г. Куличихин*, В. Н. Кулезнев**

*Институт нефтехимического синтеза им. А. В. Топчиеva Российской академии наук
117912 Москва, Ленинский пр., 29

**Московская государственная академия тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова
117571 Москва, пр. Вернадского, 86

Поступила в редакцию 18.01.2000 г.
Принята в печать 06.09.2000 г.

Интерференционным микрометодом изучена совместимость компонентов в системе ПК ($M_w = 2.5 \times 10^4$)–ПММА ($M_w = 1.5 \times 10^4$; 7.4×10^4 ; 30×10^4) выше T_c ПК. Полученные диаграммы фазового состояния смесей относятся к типу диаграмм с ВКТС. Для системы ПК–ПММА ($M_w = 1.5 \times 10^4$) исследована кинетика диффузионного смешения и вязкостные свойства (при $T = 240^\circ\text{C}$) в разных точках диаграммы. На зависимости вязкости от состава обнаружен локальный минимум вблизи бинодали со стороны большего содержания ПК.

Материалы на основе смесей ПК с ПММА имеют большую перспективу. Оба полимера обладают близкими эксплуатационными и технологическими свойствами: они прозрачны (коэффициент светопропускания около 90%), легко перерабатываются в изделия сложной конфигурации, отвечают многим санитарно-гигиеническим требованиям и т.д. В связи с этим области их применения в большинстве случаев совпадают – светотехнические изделия, конструкционные материалы, материалы медицинского назначения и т.п. По своим механическим характеристикам, в частности по ударопрочности, ПК значительно превосходит многие полимеры, и ПММА в том числе. Однако из-за высокой стоимости ПК практические потребности промышленности в нем полностью не удовлетворяются. Одним из путей решения проблемы является смешение этих полимеров.

В широкой концентрационно-температурной области ПК и ПММА в общем случае не совместимы. Вследствие этого одно из распространенных применений данной системы в качестве материала, имитирующего перламутр [1], основано на гетерофазной структуре смеси, полученной в обычных условиях. Для создания оптически прозрачных материалов были выполнены многочисленные экспериментальные исследования совмес-

тимости и кинетики фазового разделения в этих системах при различных способах приготовления образцов и температурно-временных режимах [2–17]. Однако опубликованные в литературе данные не содержат ни количественной оценки взаимной растворимости полимеров, ни характера ее изменения с температурой и ММ компонентов. В большинстве таких экспериментов для приготовления смесей использовали общий растворитель, природа которого может сильно влиять на фазовую структуру [15, 16]. Поэтому в различных типах экспериментов проявлялись ложные значения как НКТС, так и ВКТС, причем абсолютные величины критических точек у разных авторов не всегда совпадали [18]. В настоящей работе изучение совместимости компонентов в смеси ПК–ПММА проводили интерференционным микрометодом, который позволяет снять проблему влияния природы растворителя или термической предыстории (незавершенности релаксационных процессов).

В литературе отсутствуют сведения о влиянии фазовой структуры смеси ПК–ПММА на ее реологические свойства. В связи с этим другим направлением работы было исследование реологических свойств системы в зависимости от близости состояния системы к бинодали на фазовой диаграмме.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе исследовали ПК ($M_w = 2.5 \times 10^4$; $T_c = 150^\circ\text{C}$) в гранулированном и ПММА ($M_w = 1.5 \times 10^4$; 7.4×10^4 ; 30×10^4 ; $T_c = 114^\circ\text{C}$) в порошкообразном состоянии, полученные от компании "Aldrich".

Совместимость компонентов в системе ПК–ПММА исследовали интерференционным микрометодом, который позволяет непосредственно наблюдать диффузионное проникновение компонентов друг в друга [19].

Опыты проводили в интервале от 150°C (температура стеклования ПК) до 280°C (температура разложения ПММА). Пленки толщиной 100–120 мкм для диффузионных исследований готовили прессованием при 180°C (ПММА) и 240°C (ПК). Затем пленки охлаждали со скоростью 5–10 град/мин. Дальнейшую обработку образцов и эксперимент выполняли по стандартной методике [19].

Вязкостные свойства измеряли методом плоскопараллельного сжатия на приборе¹ для термомеханических исследований полимеров ДТМД, описанном в работе [20]. Диапазон измеряемых напряжений и скоростей находился в области, близкой к ньютоновскому течению. Эксперимент проводили при 240°C на системе ПК–ПММА ($M_w = 1.5 \times 10^4$).

Образцы для реологических исследований готовили в виде таблеток диаметром 6 мм и толщиной не менее 100 мкм. Предварительно смеси получали путем растворения исходных полимеров с нужным соотношением компонентов в общем растворителе (хлороформ, 20°C), который в дальнейшем удаляли в вакууме (60°C , 8 ч). Перед проведением эксперимента исследуемые таблетки прогревали непосредственно в рабочем узле прибора в течение 0.5 ч при 240°C .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Интерферограммы, полученные в результате диффузионных исследований, представляют собой две системы интерференционных полос с разным шагом, соответствующим показателю преломления каждого из веществ. При подходе к межфазной границе "полосы равной толщины" изгибаются, что свидетельствует об образовании растворов переменного состава ПММА в ПК с одной стороны (рис. 1, левая сторона) и ПК в ПММА с другой (рис. 1, правая сторона). По интерферограммам, основываясь на связи показателя преломления с составом, строили кривые кон-

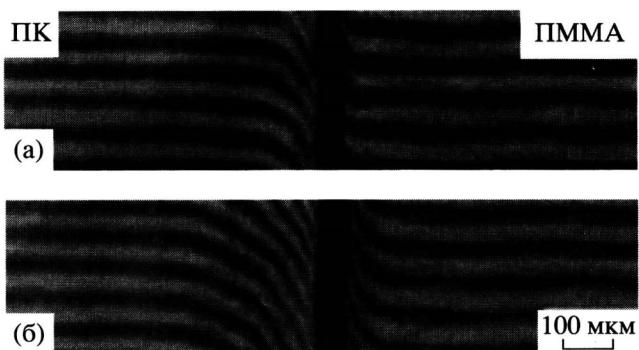


Рис. 1. Интерферограммы для системы ПК–ПММА ($M_w = 1.5 \times 10^4$), полученные при повышении температуры. $T = 200$ (а) и 260°C (б).

центрационного распределения компонентов в зоне их взаимодействия для разных температур и времен. Концентрации компонентов, устанавливающиеся со временем по обе стороны от межфазной границы, принимали за значения их растворимости друг в друге.

Интерферограммы для систем с разными молекулярными массами ПММА заметно отличаются величиной искривления интерференционных полос вблизи межфазной границы, что отражает сильную зависимость совместимости от молекулярной массы ПММА. Так, для систем с $M_{\text{ПММА}} = 30 \times 10^4$ взаиморастворение компонентов настолько мало, что искривление полос вблизи фазовой границы практически отсутствует, т.е. растворимости компонентов один в другом не превышают 0.5%. В случае системы с $M_{\text{ПММА}} = 7.4 \times 10^4$ искривление полос более значительно, однако максимальное значение растворимости составляет не более 3%. Наибольшая совместимость достигается в системе с $M_{\text{ПММА}} = 1.5 \times 10^4$ (рис. 1). Максимальная растворимость, реализуемая в этой системе при предельно допустимой температуре 280°C , для ПММА в ПК достигает 40%, а для ПК в ПММА – 20%. Это соответствует известному выводу о том, что заметная зависимость взаимной растворимости полимеров от ММ наблюдается в области $M \leq 10^4$ [21, с. 19].

По величине растворимости компонентов при разных температурах строили диаграммы фазовых состояний (рис. 2). Из диаграмм видно, что совместимость компонентов с увеличением температуры возрастает, следовательно, полученные диаграммы относятся к типу диаграмм с ВКТС, хотя

¹ Установка ДТМД разработана в Центральном конструкторском бюро уникального приборостроения РАН.

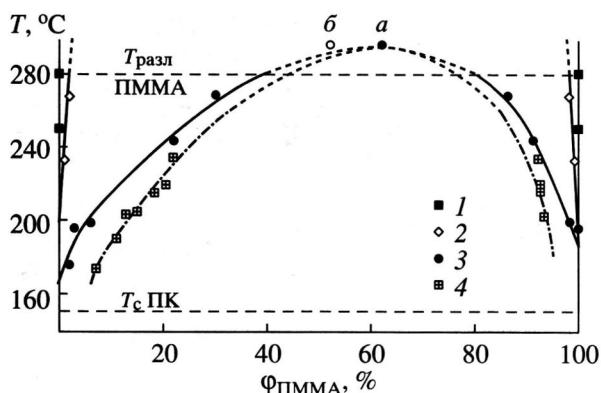


Рис. 2. Фазовые диаграммы систем ПК–ПММА. $M_w \times 10^{-4} = 30$ (1), 7.4 (2) и 1.5 (3, 3') (бинодаль и спинодаль). а и б – расчетные значения ВКТС с учетом (а) и без учета (б) концентрационной зависимости χ .



Рис. 3. Интерферограммы для системы ПК–ПММА ($M_w = 1.5 \times 10^4$), полученные при понижении температуры. $T = 220$ (а) и 160°C (б).

экспериментально достичь критической точки ни на одной системе не удалось из-за низкой $T_{\text{разл}}$ ПММА. Поскольку растворимость ПММА в ПК выше, чем ПК в ПММА, бинодали на диаграмме асимметричны и сдвинуты в сторону большего содержания ПММА.

Для системы, содержащей ПММА с $M = 1.5 \times 10^4$, удалось также определить положение спинодали. Смесь прогревали до 270°C , добиваясь заметного совмещения компонентов. Затем ее ступенчато охлаждали, выдерживая при каждой температуре несколько часов. При понижении температуры совместимость падает, поэтому в области растворов, прилегающих к границе, концентрация одного из компонентов становится выше термодинамически равновесной и происходит выделение дисперсной фазы, обогащенной этим компонентом. В данной двухфазной области в

связи с высокой дисперсностью наблюдается повышенное рассеяние света, поэтому двухфазные области на интерферограммах выглядят более темными, чем однофазные (рис. 3б). Со временем на границах однофазных и двухфазных областей устанавливаются концентрации, соответствующие концентрациям на спинодали при данной температуре (рис. 2, кривая 3'), и величины загибов на интерферограммах уменьшаются (рис. 3б). Ширина метастабильной области, расположенной между бинодалью и спинодалью, постепенно уменьшается при переходе от низких температур к высоким: от 8% при 190°C до 2% при 270°C со стороны большего содержания ПК и от 5 до 2% при тех же температурах с другой стороны.

Поскольку совместимость в смесях ПК и ПММА с $M = 7.4 \times 10^4$ и 30×10^4 очень низкая, дальнейшие эксперименты по исследованию кинетики растворения и вязкостных свойств были выполнены для смеси ПК и ПММА с $M_w = 1.5 \times 10^4$.

Для количественной интерпретации экспериментальных данных по совместимости применяли теорию Флори–Хаггинса–Скотта [22, 23]. Параметр взаимодействия χ , являющийся единственным неизвестным параметром в выражении для свободной энергии, рассчитывали по концентрациям на обеих ветвях бинодали при заданной температуре. При расчете χ ограничились линейным приближением по Φ_1 [24]

$$\chi = \chi_0 + \alpha \Phi_1, \quad (1)$$

где χ_0 – параметр взаимодействия при нулевом значении Φ_1 ; α – константа, отражающая влияние состава смеси на межмолекулярное взаимодействие.

Основываясь на значениях концентраций на бинодали для определенных температур и используя уравнения Флори–Хаггинса–Скотта и выражение (1), были рассчитаны χ_0 и α . Семейство прямых $\chi(\Phi_1)$ для разных температур представлено на рис. 4. Рассчитанные параметры χ имеют малые значения (от 0.017 до 0.030), что свойственно случаю хорошей совместимости полимеров. При переходе от чистого ПММА к чистому ПК величина χ уменьшается, что является отражением большей растворимости ПММА в ПК, чем наоборот.

При низких температурах χ достаточно сильно зависит от концентрации ($\alpha = 0.004$ при 212°C) (рис. 5). При повышении температуры наклон линейных зависимостей χ от Φ_1 понижается и становится постоянным ($\alpha = 0.002$). Используя линейную зависимость χ от концентрации и равенство нулю в критической точке второй и третьей производных от свободной энергии по концентрации, определили значения $\Phi_{kp} = 0.61$ и $\chi_{kp} = 0.017$. Проводя линейную экстраполяцию значения χ при $\Phi = \Phi_{kp}$ до значения χ_{kp} , получили критическую температуру – ВКТС (296°C). Рассчитанное положение ВКТС позволило достроить фазовую диаграмму системы ПК–ПММА ($M_w = 1.5 \times 10^4$).

Значение Φ_{kp} (рис. 2, точка *a*), рассчитанное с учетом зависимости χ от концентрации, отличается почти на 10% от значения Φ_{kp} (рис. 2, точка *b*), рассчитанного без учета этой зависимости [22, 23]. Следовательно, значение Φ_{kp} зависит не только от соотношения размеров макромолекул, но и от их природы.

Для описания кинетики процесса смешения по методу Матано–Больцмана [25] по профилям концентраций рассчитали коэффициенты взаимодиффузии D_v при трех температурах для областей концентраций, где реализуется совместимость компонентов (рис. 6).

Полученные коэффициенты взаимодиффузии имеют достаточно высокие значения для полимерных систем и изменяются от 1.5×10^{-12} (220°C) до $4 \times 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ (260°C). Коэффициенты D_v в однофазной области с большим содержанием ПММА несколько ниже, чем таковые для однофазной области с большим содержанием ПК.

Зависимость D_v от концентрации в области совместимости вдали от бинодали слабая. По мере увеличения содержания одного из компонентов в другом коэффициенты D_v в начальный момент незначительно увеличиваются, а при подходе к бинодали уменьшаются. Замедление диффузионного процесса при приближении к состоянию насыщения растворов естественно, поскольку D_v пропорционален производной по концентрации от химического потенциала, а на спинодали эта производная обращается в нуль.

С повышением температуры коэффициенты взаимодиффузии увеличиваются во всей области составов (рис. 6) вследствие ускорения процессов массопереноса. Энергия активации диффузии, найденная из зависимости D_v от температуры, равна ~ 170 кДж/моль. Экстраполяция этой зависимости до температуры 160°C дает значение

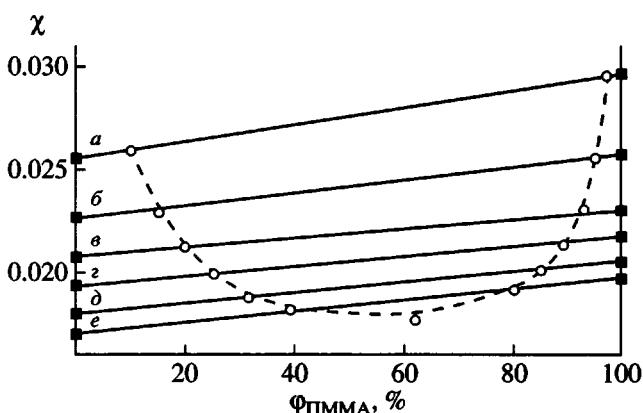


Рис. 4. Концентрационная зависимость параметра взаимодействия для системы ПК–ПММА ($M_w = 1.5 \times 10^4$). $T = 212$ (а), 226 (б), 240 (в), 254 (г), 268 (д) и 282°C (е). Штриховая кривая соответствует значениям χ на бинодали.

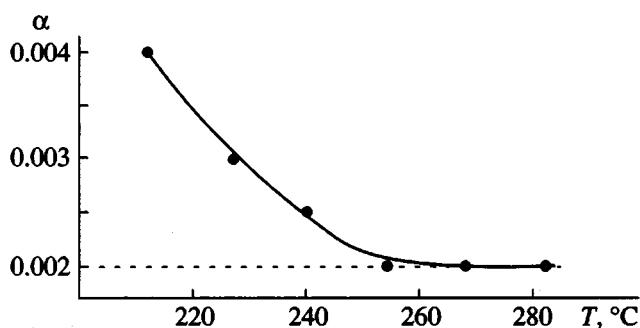


Рис. 5. Температурная зависимость константы α в выражении (1) для системы ПК–ПММА ($M_w = 1.5 \times 10^4$).

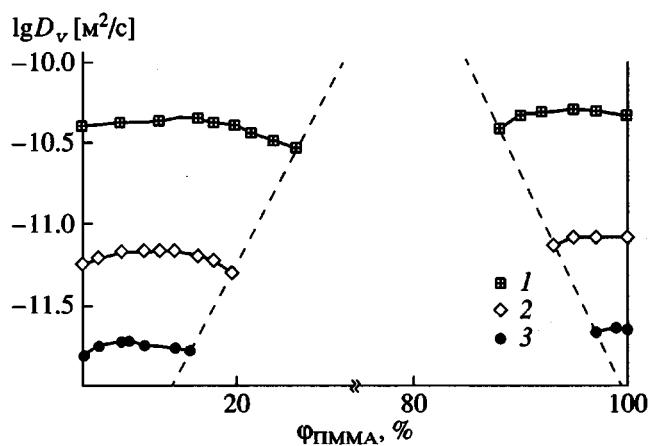


Рис. 6. Зависимость коэффициентов взаимодиффузии от состава системы ПК–ПММА ($M_w = 1.5 \times 10^4$) при 260 (1), 240 (2) и 220°C (3). Область, ограниченная штриховыми линиями, соответствует двухфазной области.

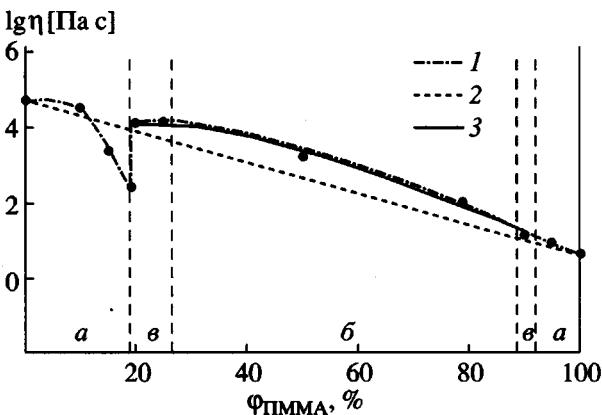


Рис. 7. Зависимость вязкости от состава системы ПК–ПММА ($M_w = 1.5 \times 10^4$). 1 – экспериментальная кривая, 2 – линия логарифмической аддитивности, 3 – кривая, рассчитанная по формуле (2). Вертикальные прямые разграничивают области стабильных (a) и метастабильных (б) растворов, а также двухфазную область (б).

$D_v = 8.1 \times 10^{-15}$ м²/с. Столь высокое различие диффузионной подвижности компонентов при высоких температурах и температурах, близких к T_c , может служить объяснением появления ложных НКТС [2–16]. Имеются в виду эксперименты, в которых однофазную смесь ПК и ПММА пытались создать растворением компонентов в общем растворителе. После удаления растворителя полученная термодинамически неустойчивая однофазная система при нагревании выше T_c компонентов расслаивается не сразу (ввиду низкого D_v), а с превышением T_c на несколько градусов. Эта температура может восприниматься как НКТС.

В результате реологических исследований получили концентрационную зависимость вязкости системы ПК–ПММА ($M_w = 1.5 \times 10^4$) (рис. 7). В целом она располагается выше линии логарифмической аддитивности вязкости, что указывает на повышенное термодинамическое средство компонентов [21].

Вязкость расплава ПК при 240°С выше вязкости расплава ПММА на 4 порядка. При малом содержании ПММА в однофазной области (до 10%) вязкость смеси практически не изменяется по сравнению с вязкостью чистого ПК, но при приближении к бинодали существенно понижается. При концентрациях, соответствующих метастабильному состоянию, наблюдается повышение вязкости и на спинодали проявляется небольшой по величине, но надежно определяемый локальный максимум. В двухфазном состоянии вязкость

понижается с повышением содержания ПММА, но она всегда остается выше аддитивных значений. Переход через вторую область метастабильности происходит непрерывно, и вязкость смеси монотонно уменьшается до значения вязкости чистого ПММА.

Понижение вязкости в области бинодали и появление минимума можно объяснить образованием микроэмulsionии с высоким значением межфазной поверхности, что создает межфазный слой большой протяженности и пониженной плотности [21, 26, 27]. Часто этот минимум связывают с метастабильной областью, а не с бинодалью. Такое объяснение возможно и в нашем случае, если учесть, что при течении смеси возможен сдвиг положений критических состояний по составу.

При анализе концентрационной зависимости вязкости смеси в двухфазном состоянии использовали эмпирическое уравнение, полученное для вязкости дисперсных систем [28]

$$\lg \eta_{\text{см}} = \psi_2^2 \lg \eta_2 + (1 - \psi_2^2) \lg \eta_1, \quad (2)$$

где η_1 и η_2 – вязкости дисперсной фазы и среды соответственно, ψ_2 – объемная доля дисперсионной среды, которая для несовместимых смесей совпадает с относительным содержанием компонента, образующего эту среду. Если происходит хотя бы частичное взаимное растворение компонентов, то такого совпадения не будет. Поэтому величину ψ_2 в нашем случае находили по фазовой диаграмме, используя значения предельных концентраций и “правило рычага”. Результаты расчета вязкости отражает кривая 3 на рис. 7. В пределах ошибки эксперимента в двухфазной области расчетная и экспериментальная кривые полностью совпадают.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Построены фазовые диаграммы системы ПК–ПММА и определены термодинамические и кинетические параметры диффузионного взаимодействия ПК и ПММА, а также вязкость смесей этих полимеров разного состава.

Полученные диаграммы относятся к типу диаграмм с ВКТС (совместимость улучшается с повышением температуры). Низкий коэффициент диффузии при температурах, близких к T_c ПК, и высокая энергия активации диффузии в какой-то мере объясняют факт обнаружения НКТС в предшествующих экспериментах [2–16] при исследовании совместимости ПК и ПММА по кинетике выделения фаз. Можно предположить, что выделение дисперсной фазы в пленках, получен-

ных через общий растворитель и находящихся в термодинамически неравновесном состоянии, ограничиваются низкой скоростью массопереноса ($D_v < 10^{-14}$ м²/с). Пленки могут оставаться прозрачными практически неограниченное время. Большая энергия активации массопереноса обуславливает быстрое повышение подвижности макромолекул с увеличением температуры, рост зародышей новой фазы и помутнение пленок.

Как видно из полученных диаграмм, введение высокомолекулярного ПММА в ПК при создании прозрачных материалов неперспективно из-за низкой совместимости компонентов. Однако получение материалов на основе ПК и низкомолекулярного ПММА путем смешения их при высоких температурах с последующим быстрым охлаждением может служить подходом к решению этой проблемы.

Анализ данных реологических исследований смеси ПК–ПММА показал, что характер изменения ее вязкости с составом в значительной степени обусловлен положением фигуративной точки состояния этой системы на фазовой диаграмме. Экстремум на концентрационной зависимости вязкости в области "малых добавок" проявляется в области бинодали.

Авторы выражают искреннюю признательность Т.А. Бородулиной за проведенные измерения вязкости смесей ПК–ПММА разных составов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Разинская И.Н., Галле Б.С., Сидоров Н.А., Штаркман Б.П., Бришинева В.И. Пат. 1067012А Россия. 1984.
2. Chiou J.S., Barlow J.W., Paul D.R. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1987. V. 25. № 7. P. 1459.
3. Kim C.K., Paul D.R. // Macromolecules. 1992. V. 25. № 12. P. 3097.
4. Saldanha J.M., Kyu T. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 11. P. 2840.
5. Kyu T., Saldanha J.M. // J. Polym. Sci., Polym. Lett. 1989. V. 27. № 11. P. 421.
6. Lim D.-S., Kyu T. // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. № 6. P. 3944.
7. Kyu T., Lim D.-S. // J. Chem. Phys. 1990. V. 92. № 6. P. 3951.
8. Butzbach G.D., Wendorff J. // Polymer. 1991. V. 32. № 7. P. 1155.
9. Landry Ch. J.T., Henrichs P.M. // Macromolecules. 1989. V. 22. № 5. P. 2157.
10. Hung C.C., Carson W.G., Bohan S.P. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1994. V. 32. № 1. P. 141.
11. Debier D., Devaus J., Legras R. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1994. V. 33. № 3. P. 407.
12. Kyu T., Ko C.-C., Lim D.-S., Smith S.D., Noda I. // J. Polym. Sci., Polym. Phys. 1993. V. 31. № 11. P. 1641.
13. Nishimoto M., Keskkula H., Paul D.R. // Polymer. 1991. V. 32. № 2. P. 272.
14. Rabeony M., Hsieh D.T., Garner R.T., Peiffer D.G. // J. Chem. Phys. 1992. V. 97. № 6. P. 4505.
15. Woo E.M., Su C.C. // Polymer. 1996. V. 37. № 18. P. 4111.
16. Woo E.M., Su C.C. // Polymer. 1996. V. 37. № 23. P. 5189.
17. Eastmond G.C., Kotomin S.V. // Polymer. 1994. V. 35. № 4. P. 882.
18. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Михайлов Ю.М. Диаграммы фазового состояния полимерных систем. М.: Янус-К, 1998.
19. Малкин А.Я., Чалых А.Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979.
20. Котомин С.В., Куличихин В.Г. // Высокомолек. соед. Б. 1996. Т. 38. № 12. С. 2079.
21. Кулезнев В.Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980.
22. Scott R.L. // J. Chem. Phys. 1949. V. 17. № 2. P. 279.
23. Tompa H. Polymer Solutions. London: Butterworths, 1956.
24. Koningsveld R., Kleintjens L.A. // J. Polym. Sci., Polym. Symp. 1977. № 61. P. 221.
25. Боровский И.Б., Гуров К.П., Марчукова И.Д., Угасте Ю.Э. Процессы взаимной диффузии в сплавах. М.: Наука, 1973.
26. Кулезнев В.Н. // Коллоид. журн. 1987. Т. 49. № 5. С. 881.
27. Кулезнев В.Н., Кандырин Л.Б. // Высокомолек. соед. Б. 2000. Т. 42. № 4. С. 711.
28. Кандырин Л.Б., Кулезнев В.Н. // Коллоид. журн. 1974. Т. 36. № 3. С. 473.

Compatibility and Viscous Properties of Polycarbonate–Poly(methyl methacrylate) System

N. N. Avdeev*, V. V. Makarova*, S. V. Kotomin*, V. G. Kulichikhin*, and V. N. Kuleznev**

**Topchiev Institute of Petrochemical Synthesis, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 29, Moscow, 117912 Russia*

***Lomonosov Moscow State Academy of Fine Chemical Technology,
Vernadskogo pr. 86, Moscow, 117571 Russia*

Abstract—The compatibility of components in the PC ($M_w = 2.5 \times 10^4$)–PMMA ($M_w = 1.5 \times 10^4$; 7.4×10^4 ; 30×10^4) system at a temperature above the T_g of PC was studied by the method of microinterference method. The constructed phase state diagrams are shown to contain an UCST. For the PC–PMMA system ($M_w = 1.5 \times 10^4$), the kinetics of diffusion mixing and viscosity properties (at $T = 240^\circ\text{C}$) were characterized at different points of the phase diagram. The corresponding dependence of viscosity on composition shows a local minimum near a binodal at a higher content of PC.