

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПОЛИКАРБОНАТОВ

1. ВЛИЯНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОГО ВЕСА НА ТЕМПЕРАТУРЫ ПЕРЕХОДОВ
ПОЛИКАРБОНАТОВ*П. В. Козлов, Л. Макарук, В. Н. Фомин, В. И. Ольховский*

Полученный не так давно в промышленных масштабах новый ряд полимерных сложных эфиров — поликарбонатов привлек к себе внимание исследователей. В опубликованных работах приводятся методы получения поликарбонатов, данные о их свойствах и слегка затронуты вопросы структуры, этих в высшей степени интересных, кристаллизующихся полимеров [1—6]. В то же время в указанных работах не рассмотрены основные, с нашей точки зрения, характеристики этого нового типа полимера, определяемые тремя физическими состояниями их, температурами переходов из одного физического состояния в другое и влиянием молекулярного веса на такие температуры переходов. В то же время изучение этих основных характеристик полимеров, помимо прямого научного интереса, весьма важно для практики промышленного получения и переработки поликарбонатов. В самом деле, исследование поведения поликарбонатов в широком интервале температур при воздействии механических усилий даст нам общую термомеханическую характеристику полимера, а исследование влияния молекулярного веса на температуры переходов из одного физического состояния в другое в широком интервале молекулярных весов даст возможность получить основные исходные данные для составления технических требований к такому продукту.

Постановка указанных исследований представляет интерес еще и потому, что поликарбонаты являются кристаллизующимися полимерами, поэтому их термомеханические характеристики и значения температур переходов, по-видимому, будут в той или иной степени изменяться от наложения кристаллизующихся явлений сравнительно с поведением обычных аморфных полимеров. Более того, интенсивность протекания кристаллизационных процессов в существенной степени зависит от молекулярного веса полимера, что также окажет влияние на термомеханические характеристики поликарбонатов, отличающихся степенью полимеризации продуктов.

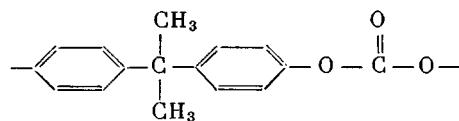
Исходя из вышеизложенного, задачей настоящего исследования являлось изучение влияния молекулярного веса на термомеханические характеристики и температуры переходов поликарбонатов.

Подготовка образцов

Для подготовки образцов, в целях проведения настоящего исследования, мы воспользовались поликарбонатами¹, полученными методами

¹ Образцы поликарбонатов нам были предоставлены В. Н. Котрелевым (Научно-исследовательский институт пластмасс, Москва), которому мы выражаем нашу благодарность.

фосгенирования 2,2-бис-(4'-оксифенил)пропана со следующим химическим строением звена полимерной цепи:



Получение полимеромологического ряда такого типа поликарбоната осуществлялось фракционированием ряда образцов с различным средним молекулярным весом.

В работах, посвященных фракционированию поликарбонатов [1, 7], указано, что для этой цели удобно пользоваться методом фракционированного осаждения из их растворов в метиленхлориде или тетрагидрофуране, применяя в качестве осадителей метиловый спирт или петролейный эфир. Поликарбонат растворяли в метиленхлориде и дробное осаждение проводили введением в раствор метилового спирта. Так как в работе [5] есть указание на то, что метanol вызывает деструкцию поликарбонатов, был поставлен специальный опыт. Он заключался в том, что образец поликарбоната с метанолом кипятили в колбе с обратным холодильником в течение четырех часов. Оказалось, что средний молекулярный вес продукта не изменился. Известно также, что эффективность

фракционирования методом дробного осаждения в существенной степени зависит от значений концентраций используемых растворов полимеров: чем ниже концентрация, тем эта эффективность выше. Во всяком случае, дробное осаждение необходимо осуществлять только из разбавленных растворов, когда опасность возникновения длительно существующих роев из молекул полимера различной степени полимеризации наименьшая и, следовательно, когда осуществляется возможность выпадения наиболее однородных по молекулярному весу фракций. Для установления предельных значений концентраций поликарбонатов, отвечающих переходу от разбавленных к концентрированным растворам, были получены данные о вязкости растворов в зависимости от концентрации (*c*). Начало отклонения от прямолинейной части на кривых (η_{sp}/c) — с является, как известно, простым и удобным методом определения концентрации раствора, отвечающей переходу от разбавленных к концентрированным растворам. Таким путем были определены указанные критические концентрации растворов для двух образцов поликарбонатов со средними молекулярными весами, равными 20 000 и 235 000. Для первого образца критической концентрацией является 15 г/л, для второго 4 г/л (рис. 1). Концентрации растворов поликарбоната, использованные для его фракционирования, устанавливали в соответствии с изложенными выше данными. Первая фракция выделялась при добавлении 280—320 мл метанола на 1 л раствора в зависимости от молекулярного веса осаждаемого продукта: чем выше молекулярный вес первой фракции, тем меньше метанола необходимо для ее осаждения. Последующие фракции осаждались при добавлении 10—15 мл метанола на 1 л раствора поликарбоната. Скорость добавления метанола составляла 3—4 мл/мин при

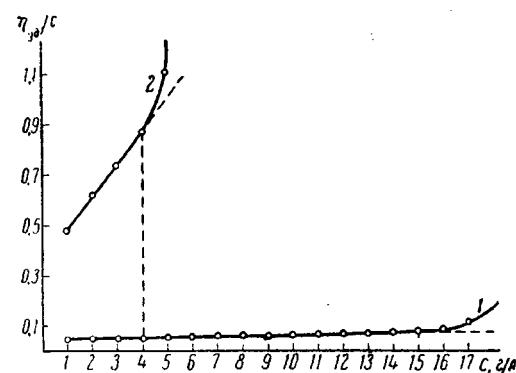


Рис. 1. Зависимость числа вязкости от концентрации для поликарбонатов с различным молекулярным весом:

1 — *M* = 20 000; 2 — *M* = 235 000

энергичном перемешивании раствора. Молекулярный вес определяли по формуле [1]

$$[\eta] = 1,23 \cdot 10^{-5} \cdot M^{0,83},$$

где $[\eta]$ — характеристическая вязкость или, как теперь принято называть, предельное число вязкости [8], а M — молекулярный вес. Обычно $[\eta]$ определяется из концентрационной зависимости прямой $\eta_{уд}/c$ от c при ее экстраполяции на нулевую концентрацию, где c — концентрация разбавленного раствора полимера, $\eta_{уд}$ — удельная вязкость, а $\eta_{уд}/c$ — так называемое число вязкости [8]. Однако в соответствии с работами [9] представляется возможным определять предельное число вязкости по эмпирическому уравнению, исходя только из измерения удельной вязкости для какой-либо одной концентрации разбавленного раствора поликарбоната, выражаемой в г/л. Таким уравнением будет:

$$[\eta] = \frac{\eta_{уд}/c}{1 + \eta_{уд}/c \cdot 0,28},$$

которым мы и воспользовались для установления молекулярного веса поликарбонатов, причем для измерения удельной вязкости была использована концентрация 5 г/л. Вязкость определяли при помощи вискозиметра Оствальда с диаметром капилляра 0,6 мм и временем истечения растворителя (метиленхлорида) 50 сек. Описанный метод фракционирования позволил получать из каждого исследуемого образца поликарбоната 15—20 фракций. Для всех образцов поликарбонатов были опре-

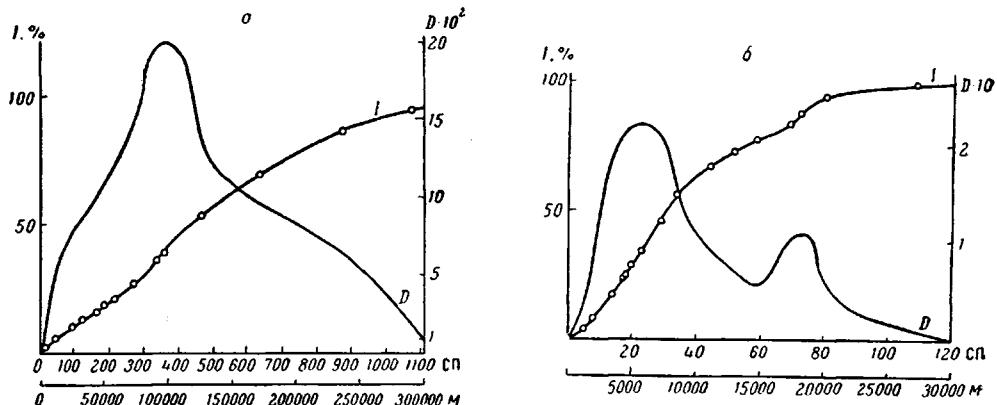


Рис. 2. Кривые распределения молекулярных весов поликарбонатов, полученных: *a* — в гомогенных, *b* — в гетерогенных условиях фосгенирования 2,2-бис-(4'-окси-фенил)пропана

делены интегральные и дифференциальные кривые распределения по молекулярным весам. В зависимости от метода синтеза поликарбоната эти кривые характеризовались своими специфическими особенностями, как это показано на рис. 2, *a* и *b*, установленными ранее в работе [1] и подтвержденными данными настоящего исследования. Интегральные кривые строились по методике, подробно описанной в работе [10], а дифференциальные — по методике, изложенной в работе [11].

В указанных работах с исчерпывающей полнотой даны необходимые методические сведения по построению указанных кривых распределения молекулярных весов в полимерном продукте.

Кривые распределения молекулярных весов в поликарбонатах, полученных методом фосгенирования 2,2-бис-(4'-оксифенил)пропана в гомогенных условиях, т. е. в среде, обеспечивающей растворение образующегося продукта, характеризуются типичной картиной, приведенной на рис. 2, *a*.

В то же время, если процесс получения поликарбонатов методом фосгенирования протекает в среде, не растворяющей образующийся полимер, кривые распределения молекулярных весов в таких поликарбонатах носят явно аномальный характер, что следует из рассмотрения дифференциальной кривой на рис. 2, б. Такая аномалия в полидисперсности продукта, описанная в работе [1], объясняется автором указанного исследования тем, что образующийся вначале низкомолекулярный поликарбонат располагается внутри выделяющихся частиц полимера, в результате чего дальнейшие процессы поликонденсации, т. е. наращивание молекулярного веса в нем, невозможны. Во всяком случае, существование на дифференциальной кривой распределения молекулярных весов полимера двух максимумов характеризует тот факт, что при поликонденсации создаются условия, при которых в реакционном пространстве возникают зоны с различным соотношением исходных компонентов. Если в таких зонах отсутствует строго молярное соотношение исходных компонентов, имеет место образование низкомолекулярных продуктов. Наоборот, в зонах, в которых выдерживается указанное соотношение, создаются условия роста цепи и образуются высокомолекулярные фракции поликарбоната.

Известно, что для жесткоцепных полимеров в особенности присутствие низкомолекулярных фракций в полимере существенно влияет на повышение хрупкости материалов и изделий из таких полимеров [12]. Поэтому использование метода синтеза поликарбонатов путем фосгенирования бис(оксиарил)алканов возможно рекомендовать только в том случае, если будут найдены пути дополнительной поликонденсации возникающих при таком синтезе больших количеств низкомолекулярных продуктов.

Экспериментальные данные и их обсуждение

Ряд фракций поликарбонатов, полученных описанным выше методом, был использован для определения термомеханических характеристик. Из таких фракций представляли наибольший интерес (в отношении зависимости указанных характеристик от молекулярного веса) восемь фракций, приведенных в таблице.

Характеристика фракций поликарбонатов

№ фракции	Степень полимеризации (СП)	Молекулярный вес (M)	Способность к пленкообразованию
1	20	5 000	Пленки не образует
2	30	7 600	То же
3	43	11 000	Образует хрупкие пленки
4	94	24 000	Образует пленки с невысокими прочностными свойствами
5	130	33 000	Образует высокопрочные пленки
6	339	86 000	То же
7	629	160 000	» »
8	866	220 000	» »

Термомеханические испытания проводили на динамометрических весах [13] при переменной нагрузке от 3 до 200 $\text{г}/\text{мм}^2$. Образцы поликарбонатов готовили в виде таблеток диаметром 10 и толщиной 3 мм методом прессования при давлении 300 $\text{кг}/\text{см}^2$ и при температуре 220—250°. После прессования образцы быстро охлаждались, поэтому процессы кристаллизации в них не протекали.

Как было показано в работах [14, 15], для каждого полимера существуют определенные оптимальные условия (температура, давление), при которых возникает после прессования однородная структура изделия — так называемая область истинной пропрессованности. Условия получения таблеток, приведенные выше, соответствовали такой области истин-

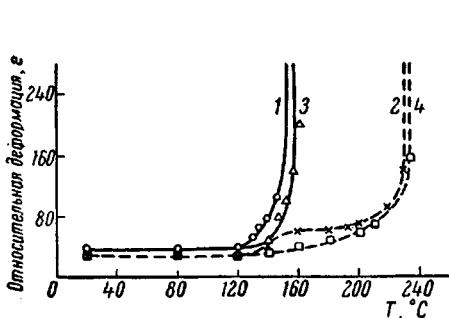


Рис. 3

Рис. 3. Термомеханические кривые низкомолекулярных поликарбонатов:
1 — $M = 5000$, аморфный; 2 — то же, закристаллизованный; 3 — $M = 7600$, аморфный; 4 — то же, закристаллизованный

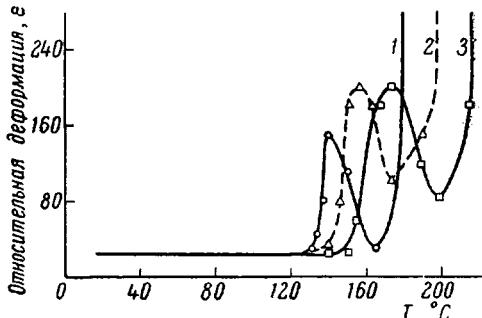


Рис. 4

Рис. 4. Термомеханические кривые поликарбонатов с молекулярными весами:

1 — 11 000; 2 — 24 000; 3 — 33 000

ной пропрессованности поликарбонатов. Кстати сказать, указанные условия получения таблеток для термомеханических испытаний обычно не принимались во внимание, чем, несомненно, снижалась надежность

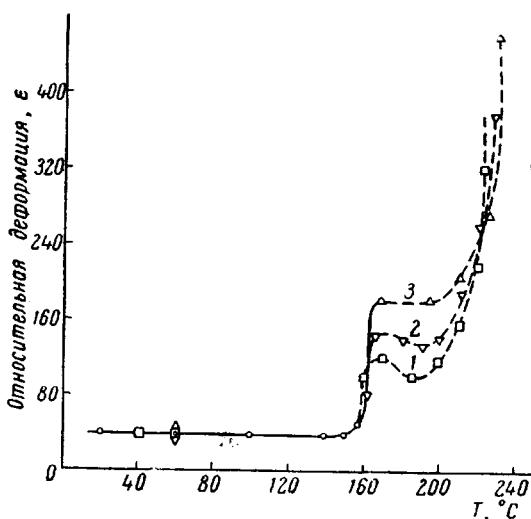


Рис. 5. Термомеханические кривые высокомолекулярных поликарбонатов
1 — 86 000; 2 — 160 000; 3 — 220 000

ками свойствами во всем исследованном температурном интервале и характеризуются только одним температурным интервалом перехода из стеклообразного в текучее состояние, что характерно для низкомолекулярных соединений. Этот температурный интервал перехода совпадает с областью размягчения (стеклования) высокомолекулярных поликарбонатов ($T_c = 140—149^\circ$) и существенно ниже области перехода указанных продуктов в вязко-текучее состояние ($T_t = 220—268^\circ$) [1, 3, 4, 6].

данных термомеханических характеристик полимеров. Температуру прогрева образца в процессе термомеханических испытаний повышали со скоростью 1° в мин. Полученные термомеханические характеристики поликарбонатов с различным молекулярным весом приведены на рис. 3, 4, 5. На рис. 3 (кривые 1, 3) показаны термомеханические характеристики поликарбонатов с небольшим молекулярным весом, т. е. низкими степенями полимеризации. Как это следует из приведенных термомеханических кривых, такие поликарбонаты не обладают высокоэластиче-

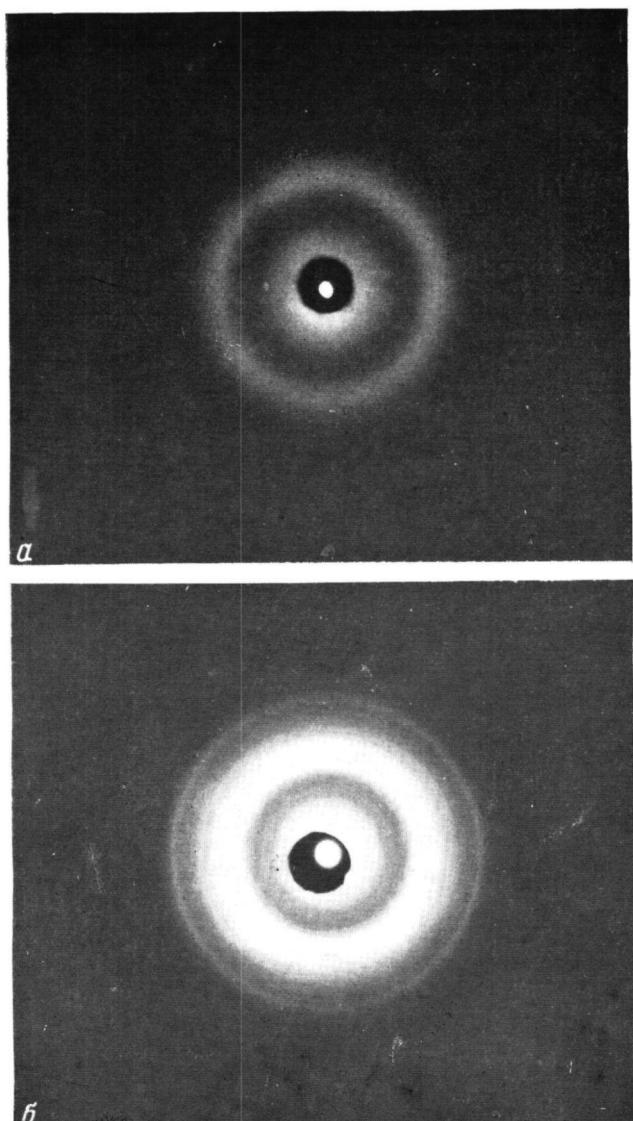


Рис. 6. Рентгенограммы низкомолекулярного поликарбоната: *a* — аморфный; *б* — закристаллизованный

Однако если расплавленные образцы поликарбонатов с небольшим молекулярным весом медленно охладить, то происходит кристаллизация продуктов: образцы теряют прозрачность, повышается их плотность (с 1,21 до 1,23 г/см³) и рентгенограммы показывают самопроизвольное возникновение плоскостей симметрии (рис. 6, а, б). В результате кристаллизации полимера резко изменяется также термомеханическая характеристика образцов (см. рис. 3, кривые 2, 4). Температура переходов в текущее состояние повышается почти на 70°.

При повышении молекулярного веса поликарбонатов, уже начиная примерно со степени полимеризации, равной 40 ($M = 11\,000$), имеет место возникновение высокоэластичности. Однако дальнейшее повышение температуры в результате кристаллизации продукта резко снижает степень деформации, приводит к ожесточению продукта, т. е. возрастанию модуля упругости и, следовательно, к уменьшению способности полимера проявлять высокие обратимые деформации. Указанная особенность термомеханических свойств кристаллизующихся полимеров, т. е. существование температурной точки размягчения (стеклования) полимера, типичной для аморфных полимеров, и последующее ожесточение продукта при повышении температуры, была впервые отмечена Каргиным с сотрудниками на примере изотактического полистирола [16]. Поликарбонаты как кристаллизующиеся полимеры полностью подтверждают справедливость изложенных выше наблюдений, что хорошо иллюстрируется рис. 4. При этом с увеличением молекулярного веса продолжают повышаться температуры переходов из стеклообразного в высокоэластическое состояние, пока примерно при 33 000 (СП = 130) значение этого температурного перехода не становится постоянным.

Наконец, дальнейшее повышение молекулярного веса поликарбонатов в полимерномологическом ряду, как это следует из термомеханических кривых на рис. 5, приводит к постепенному вырождению области ожесточения продукта. Поликарбонаты со степенью полимеризации ~ 800 и выше ($M \sim 200\,000$ и выше) по своим термомеханическим свойствам обладают типичной характеристикой высокомолекулярных аморфных полимеров. Это связано, несомненно, с тем, что весьма громоздкие цепные молекулы поликарбонатов при больших степенях полимеризации не способны к переходу в те или иные кристаллические формы. Кстати, известно, что в поликарбонатах вообще не обнаружены вторичные сферолитные формы кристаллического состояния [1].

Для высокомолекулярных поликарбонатов наблюдается также характерная особенность их температур переходов. Она выражается в том, что по существу как точка размягчения (стеклования) продукта, так и точка перехода в вязко-текущее состояние не зависят от молекулярного веса. Более того температурный переход высокомолекулярных поликарбонатов в вязко-текущее состояние полностью совпадает с таковым для низкомолекулярных закристаллизованных продуктов (см. рис. 3 и 5.) Отсутствие зависимости температуры стеклования высокомолекулярных поликарбонатов от их молекулярного веса представляет хорошо известное явление в аморфных полимерах, которое достаточно подробно обсуждено и не требует каких-либо пояснений [13]. В то же время отсутствие зависимости от молекулярного веса температуры перехода поликарбонатов в вязко-текущее состояние, как для высокомолекулярных, так и для закристаллизованных низкомолекулярных продуктов, что характерно для кристаллизующихся полимеров, показывает удивительное сочетание в поликарбонатах свойств аморфного и кристаллического полимеров.

Большой интерес представляет также сравнение с другими полимерами величин минимальной степени полимеризации или минимального молекулярного веса, при которых возникает гибкость молекулярных цепей поликарбонатов. Как известно, эти величины дают нам представ-

ление о механическом сегменте цепной молекулы. Механический сегмент молекулы поликарбоната, как отмечалось выше, составляет приблизительно 40 звеньев ($\text{СП} = 40$). Он всего в два раза больше механического сегмента полизобутилена [13], являющегося полимером с весьма гибкими цепями, и в два раза меньше, чем у поливинилхлорида [17], являющегося полимером полужесткого типа. Наконец, механический сегмент молекулы поликарбоната в десять раз меньше, чем у нитроцеллюлозы, являющейся типичным жестким полимером [18]. Несмотря на небольшую величину механического сегмента молекул поликарбоната, показывающую высокую гибкость его цепных молекул, он известен как весьма прочный и жесткий продукт, характеризующийся высокими температурами стеклования и течения. Причины такого аномального поведения поликарбонатов следует искать в характере пространственного строения его молекул, высоком межмолекулярном взаимодействии и как результат такого взаимодействия — в образовании, по-видимому, прочных вторичных структур.

В заключение выражаем благодарность В. А. Каргину за интерес, проявленный к этой работе, и ценные замечания при ее обсуждении.

Выходы

В работе исследовалось влияние молекулярного веса на термомеханические характеристики и температуры переходов поликарбонатов 2,2-бис-(4'-оксифенил)пропана. Для проведения этой работы образцы поликарбонатов, полученные гомогенным и гетерогенным способами фосгенирования 2,2-бис-(4'-оксифенил)пропана подвергались фракционированию осаждением из растворов в метиленхлориде метиловым спиртом. По дифференциальному кривым распределения молекулярных весов рассмотрена и обсуждена аномалия полидисперсности поликарбонатов, полученных гетерогенным методом фосгенирования.

Исследованы термомеханические свойства и температуры переходов фракций поликарбонатов в широком интервале молекулярных весов (от 5000 до 220 000). Показано, что для низкомолекулярных фракций отсутствует температура размягчения (стеклования) продуктов; при повышении температуры они непосредственно переходят из стеклообразного в вязко-текучее состояние. После кристаллизации этих образцов указанная температура перехода повышается на 70°. Повышение молекулярного веса поликарбонатов или, следовательно, степени полимеризации приблизительно до 40 звеньев приводит к появлению гибкости цепей, т. е. к возникновению высокоэластических свойств продукта. Однако после перехода в высокоэластическое состояние дальнейшее повышение температуры вызывает ожесточение поликарбонатов; значения высокоэластических деформаций падают тем больше, чем ниже степень полимеризации продукта, что связано с протеканием кристаллизационных процессов. Дальнейшее повышение молекулярного веса поликарбонатов приводит к постепенному вырождению области ожесточения полимера и в образцах с наибольшим молекулярным весом наблюдается термомеханическая картина, типичная для аморфных полимеров. По характеристике термомеханических свойств и температурам переходов поликарбонаты в зависимости от молекулярного веса сочетают в себе одновременно особенности кристаллизующихся и аморфных полимеров, несмотря на достаточную гибкость их цепных молекул. По гибкости своих молекул поликарбонаты занимают среднее положение между высокогибким полизобутиленом и полужестким поливинилхлоридом, хотя известно, что материалы и изделия из поликарбонатов отличаются высокими прочностными свойствами и жесткостью. Указанное противоречие объясняется специфическим пространственным строением громоздких молекул поликарбонатов, высоким межмолеку-

лярным взаимодействием и, по-видимому, особенностью вторичных структурных образований в поликарбонатных материалах и изделиях.

Московский государственный
университет
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
2 II 1960

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Schnell, Z. ang. Chemie, 68, 633, 1956.
2. H. Schnell, Ind. Eng. Chem., 51, 157, 1959.
3. R. J. Thompson, K. B. Goldblum, Plastics, 23, 122, 1958.
4. W. Hechelhammer, G. Peilstöcker, Kunststoffe, 49, 85, 1959.
5. J. Remond, Rev. prod. chim., 60, 305, 384, 1957.
6. A. Prietzschk, Kolloid-Z., 156, 8, 1958.
7. G. V. Schulz, A. Horbach, Makromol. Chem., 29, 93, 1959.
8. Report of Nomenclature in the Field of Macromolecules, J. Polymer Sci., 8, 257, 1952.
9. G. V. Schulz, F. Blaschke, J. Prakt. Chem., 158, 130, 1941.
10. П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд. АН СССР, 1952, стр. 384.
11. R. Houwink, Elastomers and Plastomers, Elsevier Publ. Company Inc., 1950, стр. 414.
12. П. В. Козлов, Е. Ф. Русская, Труды Всесоюзного научно-исследовательского кино-фотоинститута. Вып. 4 (27), 30, 1958.
13. В. А. Карагин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, 23, 530, 1949.
14. Л. А. Игонин, Ю. А. Овчинников, С. А. Аржаков, Докл. АН СССР, 120, 1062, 1958.
15. С. А. Аржаков, Е. Е. Рылов, Б. П. Штаркман, Высокомолек. соед., 1, 1351, 1357, 1959.
16. В. А. Каагин, В. А. Кабанов, И. Ю. Марченко, Высокомолек. соед., 1, 94, 1959.
17. В. А. Каагин, Ю. М. Малинский, Докл. АН СССР, 72, 725, 1950.
18. П. В. Козлов, Е. Ф. Русская, Докл. АН СССР, 99, 105, 1954.

STUDIES ON POLYCARBONATES. I. THE EFFECT OF THE MOLECULAR WEIGHT ON THE TRANSITION TEMPERATURES OF POLYCARBONATES

P. V. Kozlov, L. Makaruk, V. N. Fomin, V. I. Olkhovskii

S u m m a r y

In the study an investigation was made into the effect of the molecular weight on the thermomechanical properties and transition temperatures of poly-2,2-bis(4'-hydroxyphenyl) propane carbonates. The fractionated polycarbonates with wide ranges of molecular weights (from 5000 to 220000) have been shown to assume an intermediate position between crystalline and amorphous polymers. Polycarbonates of low mean molecular weights are by their thermomechanical characteristics typical crystallizing compounds; the high molecular products possess the characteristic features of amorphous rigid chain polymers. The mechanical segment of the polycarbonates has been determined. It attains a value of about 40 units. Assuming a position between polyisobutylene and polyvinylchloride, i. e., possessing a sufficiently large chain flexibility the polycarbonates are at the same time rigid polymers of high strength. Such an anomaly is explained by the specific three-dimensional structure of the molecules, strong molecular interaction and, apparently, by the specific features of their secondary structural formations.