

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том IV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1962

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ ПОЛИКАРБОНАТОВ

IV. ПЛАСТИФИКАЦИЯ ПОЛИКАРБОНАТОВ

П. В. Козлов, Р. М. Асимова, А. Н. Перепелкин

В настоящее время механизм пластификации полимеров нельзя рассматривать без учета их структуры. Известно, что общие представления о структуре полимеров подверглись коренным изменениям. Электронно-микроскопические исследования позволили обнаружить в аморфных полимерах высокоупорядоченные вторичные структурные образования, что привело, в частности, к заключению о «пачечной» структуре полимеров [1—4]. Следствием этого явились изменения в установившихся до сих пор взглядах на механизм пластификации полимерных веществ. И действительно, в работе [5] на примере пластификации целлюлозы было показано, что можно себе представить два типа пластификации, связанных со структурными особенностями полимеров. Один из этих типов пластификации сводится к блокированию молекулами пластификатора активных групп полимерных цепей — это внутрипачечная пластификация. Картина резко меняется, если эффект взаимодействия молекул пластификатора с активными группами полимерных цепей существенно слабее межмолекулярного взаимодействия в самом полимере. Тогда наблюдается эффект межпачечной пластификации — пластификатор может взаимодействовать лишь с макромолекулами, находящимися на поверхности пачек, располагаться между пачками и не вызывать их разрушения.

В настоящей работе была поставлена задача выяснить, являются ли представления о двух типах пластификации характерными для широкого круга высокомолекулярных соединений или же они типичны только для целлюлозы, как это было показано в работе [5], с характерным для нее разнообразием надмолекулярных структур. С этой целью в качестве объекта исследования были выбраны поликарбонаты, для которых вследствие громоздкости их макромолекул характерны большие времена релаксации и медленно идущие кристаллизационные процессы, что приближает их по свойствам к жесткоцепным полимерам. Кроме того, как установлено в работе [4], поликарбонаты весьма склонны к образованию вторичных структурных элементов.

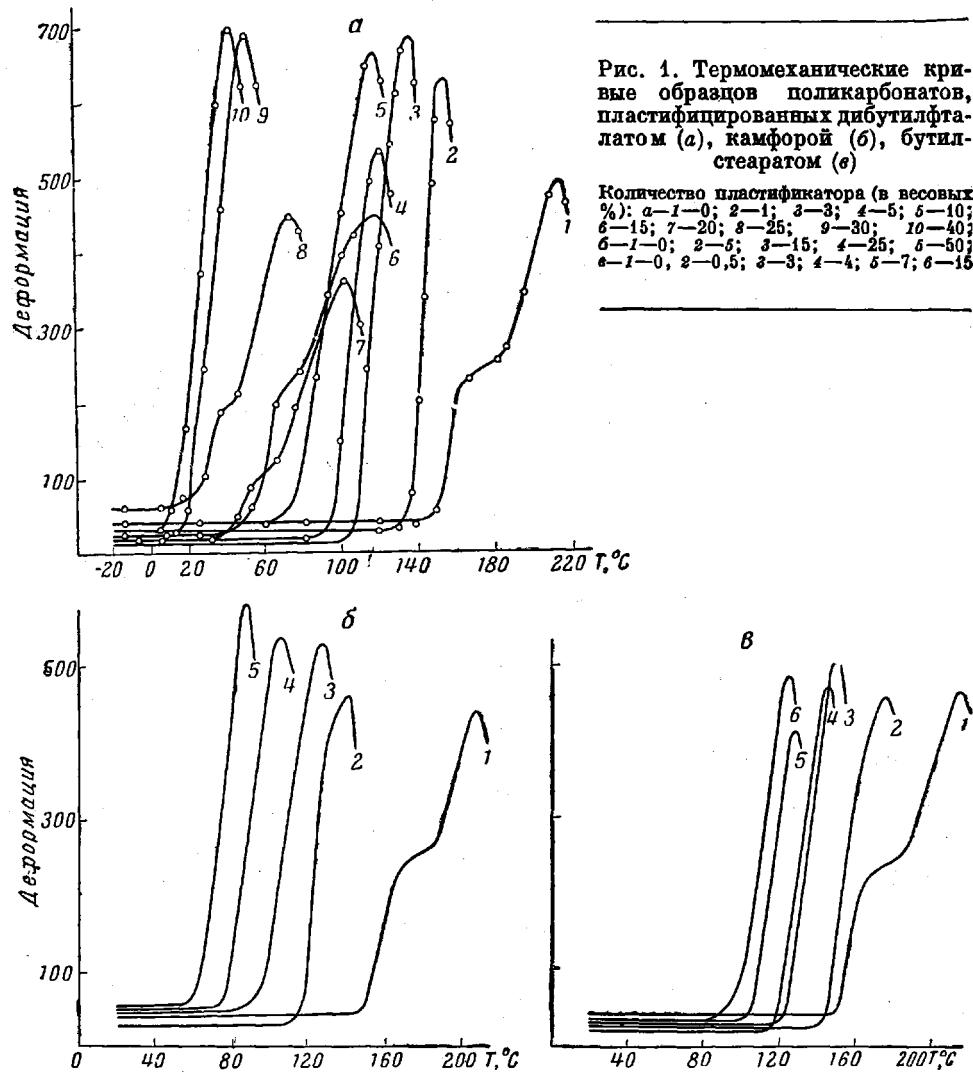
Методика подготовки образцов

В качестве объекта исследования были взяты поликарбонаты, полученные методом фосгенирования 2,2-бис-(4'-оксиенил)пропана в гомогенной среде, как это описано в работе [6], с молекулярным весом около 90 000. Пластификаторами были выбраны дигидрофталат, камфора и бутилстеарат, известные как наиболее распространенные и малолетучие продукты. Пластификатор вводили способом, позволяющим достигнуть равномерного распределения его в полимере. Для этого навески поликарбоната в ампулах смешивали с растворами пластификатора в петролейном эфире, который индифферентен по отношению к поликарбонатам. Смесь тщательно перемешивали, после чего растворитель удаляли высушиванием смеси в сушильном шкафу при температуре 80°. Далее ампулы вакуумизировали и прогревали в печи в течение 2—3 час. при 240—260°.

В процессе приготовления образцов, пластифицированных дибутилфталатом и бутилстеарином, мы не наблюдали потери пластификатора. В случае камфоры потери составляли 1% от веса. Из этих образцов прессовали таблетки при температуре 230—240° и давлении 50 атм, которые в дальнейшем подвергали термомеханическим испытаниям на динамометрических весах с переменной нагрузкой до 160 г/мм²[7]. Повышение температуры регулировали со скоростью 1°C в минуту.

Экспериментальные данные и их обсуждение

а) Термомеханические испытания. Термомеханические кривые образцов поликарбонатов, пластифицированных дибутилфталатом, приведены на рис. 1, а. О наличии пластифицирующего эффекта можно судить по



закономерному снижению температуры стеклования T_c поликарбонатов в зависимости от количества введенного пластификатора. Эта зависимость хорошо иллюстрируется кривой 1 на рис. 2. В области малых концентраций дибутилфталата происходит резкое снижение температуры стеклования, тогда как дальнейшее увеличение концентрации пластификатора приводит уже к меньшим значениям понижения T_c . Аналогичные испытания были проведены для образцов поликарбонатов, пластифицированных камфорой (рис. 1, б и 2). Эти данные свидетельствуют о том, что кам-

фора совмещается с поликарбонатами в меньшей степени по сравнению с дибутилфталатом. Далее представляло интерес проследить действие на поликарбонаты ограниченно совмещающегося с ними пластификатора. В качестве последнего был выбран бутилстеарат, который, как известно [8], слабо совмещается с полимерами, содержащими полярные группы, повышая лишь их упругие свойства.

Вследствие этого наблюдается небольшое снижение T_c поликарбонатов, которое происходит лишь в области

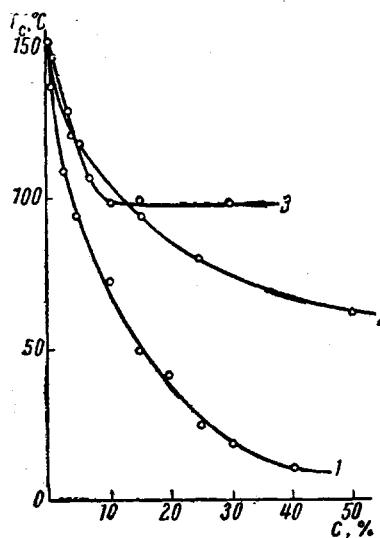


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость температуры стеклования (T_c) пластифицированных образцов от концентрации (c) пластификатора:
1 — дибутилфталат; 2 — камфора; 3 — бутилстеарат

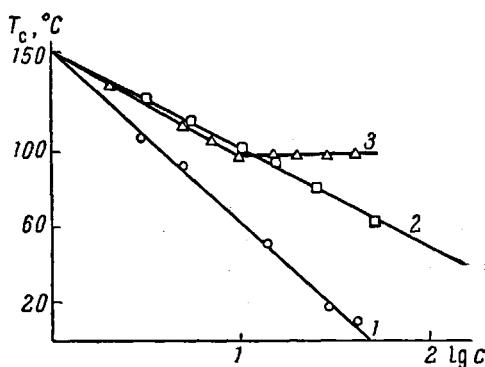


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость температуры стеклования пластифицированных образцов поликарбонатов от логарифма концентрации ($\lg c$) введенного пластификатора:
1 — дибутилфталат; 2 — камфора; 3 — бутилстеарат

малых концентраций бутилстеарата (рис. 1, в и 2). Дальнейшее увеличение содержания пластификатора в образцах совершенно не влияет на T_c системы полимер — пластификатор, что характеризуется горизонтальной частью кривой 3 на рис. 2. При совмещении поликарбонатов с бутилстеаратом пластифицирующий эффект последнего, как это обычно понималось, существенно слабее, чем в случае дибутилфталата и камфоры. Причину этого, по-видимому, следует искать в меньшей степени совместимости поликарбонатов с бутилстеаратом.

Нам казалось справедливым подойти к интерпретации полученных экспериментальных данных на основе современных представлений о структуре полимеров и наличия двух типов пластификации. При пластификации поликарбонатов дибутилфталатом (рис. 2) закономерное снижение T_c наблюдается лишь в области малых количеств пластификатора. Очевидно, в этой области процесс пластификации идет по молекулярному механизму, т. е. имеет место внутрипачечная пластификация. Повышение доли пластификатора в системе приводит к отклонению от прямолинейной зависимости, характеризующей понижение T_c от количества введенного в полимер пластификатора. По-видимому, это происходит оттого, что не все молекулы введенного дибутилфталата участвуют в эффекте пластификации, т. е. идет распределение молекул пластификатора во внутри- и межпачечных областях. Таким образом, наблюдается сочетание обоих типов пластификации. Понижение T_c от количества введенного пластификатора подчиняется логарифмической зависимости (рис. 3).

Аналогичные закономерности наблюдаются в случае пластификации поликарбонатов камфорой, с той лишь разницей, что последняя обладает

меньшей совместимостью с поликарбонатами. Несколько иная картина наблюдается при пластификации поликарбонатов бутилстеаратом. Наличие длинной углеводородной цепи, по-видимому, затрудняет совмещение бутилстеарата с полимером. По этой причине происходит лишь незначительное снижение T_c при введении небольших количеств пластификатора, после чего точка стеклования остается постоянной в широкой области концентраций. Молекулы пластификатора, оставаясь в межпачечных областях, взаимодействуют лишь с активными группами цепей полимера на поверхности пачек и не влияют на повышение гибкости цепей. Итак, в случае поликарбонатов также наблюдается эффект межпачечной пластификации. Для системы поликарбонат-бутилстеарат была построена зависимость T_c от логарифма концентрации пластификатора (рис. 3). Это ломаная линия, точка излома которой характеризует предел совместимости полимера с пластификатором. Таким образом, на основании экспериментальных данных можно сказать, что эффект пластификации при малой совместимости компонентов будет определяться взаимодействием низкомолекулярного вещества с надмолекулярными структурными образованиями.

На основании сказанного можно заключить, что собственно внутри- и межпачечная пластификации существуют лишь как предельные случаи типов пластификации полимеров. Они особенно характерны для жесткоцепных и близких к ним по свойствам полимеров, типичными примерами которых являются целлюлоза и ее эфиры. Практически же наблюдается наложение обоих типов пластификации в разных соотношениях, что приводит к ярко выраженной прямолинейной зависимости понижения точки стеклования от логарифма концентрации пластификатора.

б) Динамометрические испытания. Весьма важной характеристикой свойств полимерных материалов являются физико-механические свойства, определяющие эксплуатационное поведение полимерных изделий. Поэтому представляло интерес проследить влияние пластификаторов на механическую прочность поликарбонатов. С этой целью были предприняты динамометрические испытания пленок пластифицированных поликарбонатов на динамометре типа Поляни. В качестве пластификаторов были взяты дибутилфталат и бутилстеарат, соответствующие по своим пластифицирующим эффектам двум типам пластификации: внутрипачечному и межпачечному. Смеси пластификатора с полимером в различных весовых соотношениях растворяли в метиленхлориде. Растворы наносили на твердую поверхность и выдерживали до полного испарения растворителя. Пленки поликарбонатов, пластифицированных дибутилфталатом до 30%ной весовой концентрации, были совершенно прозрачными; некоторое помутнение появлялось в пленках лишь вышеуказанной концентрации пластификатора. Образцы, содержащие бутилстеарат, становились мутными при концентрации пластификатора выше 6%, а при больших концентрациях делались совершенно белыми, что свидетельствует о возникающей гетерогенности системы. Из приготовленных образцов нарезали полоски $20 \times 10 \text{ мм}$ и подвергали испытанию на приборе Поляни при комнатной температуре со скоростью вытяжки 1 мм в минуту. Зависимость относительных деформаций от напряжений приведена на рис. 4, а и 4, б. Для образцов, пластифицированных дибутилфталатом, наблюдается изменение наклона начальной, гуковской области деформации, которая уменьшается с увеличением концентрации пластификатора. Кроме того, отмечается возрастание относительных удлинений при разрыве, т. е. сдвиг точек разрыва в сторону больших величин деформации. В данном случае пластифицирующий эффект аналогичен температурному эффекту.

Иная картина наблюдается для поликарбонатных пленок, пластифицированных бутилстеаратом. Образцы, содержащие указанный пластификатор в количествах до 10%, характеризуются зависимостью механических свойств, аналогичной образцам, пластифицированным дибутилфталатом. Повышение количества пластификатора выше 10% резко снижает

вначале величины относительных удлинений, которые вновь возрастают при дальнейшем увеличении доли пластификатора в пленке. Создается впечатление, что введенный в определенных количествах данный пластификатор дает возможность получать два типа пленок, существенно отличающихся по своим механическим свойствам. Характерно так-

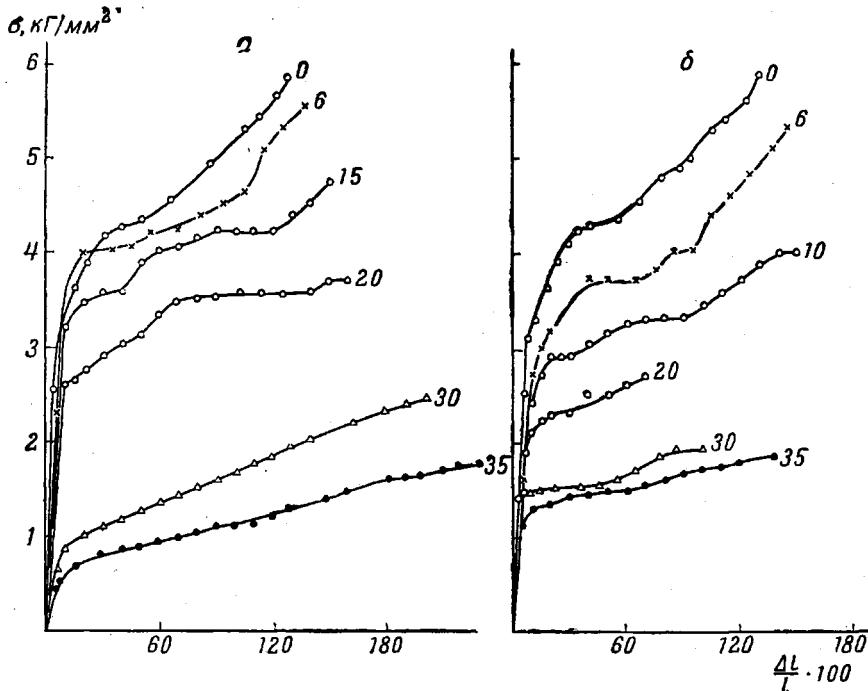


Рис. 4. Динамометрические испытания поликарбонатных пленок, пластифицированных: дибутилфталатом (а), бутилстеарратом (б)

Цифры на кривых обозначают концентрацию пластификатора

же и то, что концентрация пластификатора, при которой резко изменяются свойства, полностью совпадает с точкой перегиба на кривых, показывающих изменение точки стеклования полимера в зависимости от количества введенного пластификатора. В то же время при этой концентрации пластификатор уже не совмещается с полимером.

Следует также отметить, что вытяжка пленок, содержащих

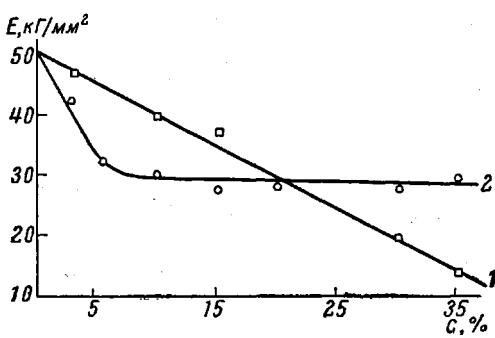


Рис. 5. Зависимость модуля упругости (E) в поликарбонатных пленках от концентрации (c) пластификатора:

1 — дибутилфталат; 2 — бутилстеарат

бутилстearat, сопровождалась образованием «шейки» из-за облегченной ориентации не отдельных перепутанных цепей, а уже упорядоченных образований — структурных элементов [9]. Для некоторых образцов приложении деформирующих усилий наблюдалось выпотевание части пластификатора в шеечной области в виде микрокапелек.

Из полученных динамометрических кривых пластифицированных пленок были рассчитаны значения модулей упругости и найдена зависимость их от концентрации пластификатора в образцах, что иллюстрируется

рис. 5. Интересным является тот факт, что если при пластификации межпачечное распределение пластификатора осуществляется в достаточной мере, то модуль упругости сначала насколько снижается, затем остается постоянным в широком интервале концентраций пластификатора. Подобное положение имеет место при пластификации поликарбонатов бутилстаратом. При подобной пластификации упругость полимерного материала обеспечивается возросшей эластичностью формы структурных элементов, т. е. гуковской упругостью пачек. Такие материалы должны обладать высокой прочностью к ударным воздействиям. В случае внутрипачечного пластификатора, к которому приближается дигидрофталат, наблюдается закономерное снижение модуля упругости.

Выводы

В работе исследовано явление пластификации поликарбонатов, полученных фосгенированием 2,2-бис-(4'-оксифенил)пропана, отличающихся замедленными релаксационными и кристаллизационными процессами и склонных к образованию ярко выраженных вторичных структур. Показано, что для поликарбонатов возможно осуществление внутрипачечной и межпачечной пластификации, как это было показано ранее на целлюлозе. Однако действие различных пластификаторов обычно совмещает в себе указанные два крайних типа пластификации с большим или меньшим приближением к тому или иному типу и хорошо описывается прямыми зависимостями изменения T_c от логарифма концентрации пластификатора.

В результате динамометрических испытаний было обнаружено, что введение пластификатора, в большей степени отвечающего межпачечному характеру пластификации, несколько понижает модуль упругости поликарбонатных пленок, который затем остается постоянным в широком интервале концентраций пластификатора. В то же время введение пластификатора, в большей степени отвечающего внутрипачечному характеру пластификации, закономерно понижает модуль упругости исследованных пленок, снижение которого строго пропорционально количеству введенного пластификатора.

Московский государственный
университет им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
10 II 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Карагин, Н. Ф. Бакеев, Коллоидн. ж., 19, 133, 1957.
2. В. А. Карагин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Коллоидн. ж., 19, 131, 1957.
3. В. А. Карагин, Н. Ф. Бакеев, Х. Вергин, Докл. АН СССР, 122, 97, 1958.
4. Л. Я. Макарук, П. В. Козлов, В. А. Карагин, Высокомолек. соед., 2, 931, 1960.
5. В. А. Каагин, П. В. Козлов, Р. М. Асимова, Л. И. Ананьева. Докл. АН СССР, 135, 357, 1960.
6. Н. И. Широкова, Е. Ф. Русскова, А. Б. Алишоева, Р. М. Гитина, И. И. Левкович, П. В. Козлов, Высокомолек. соед., 3, 642, 1961.
7. В. А. Каагин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, 23, 530, 1949.
8. П. В. Козлов, Е. Ф. Русскова, Докл. АН СССР, 95, 383, 1954.
9. П. В. Козлов, В. А. Кабанов, А. А. Фролова, Высокомолек. соед., 1, 323, 1959.

STUDIES OF POLYCARBONATES. IV. PLASTICIZATION OF POLYCARBONATES

P. V. Kozlov, R. M. Astanova, A. N. Perepelkin

Summary

The plasticization by dibutyl phthalate, camphor and butyl stearate of polycarbonates prepared by phosgenation of 2,2-bis-(4'-hydroxyphenyl) propane has been investigated. Thermomechanical and dynamometric studies of the plasticized polycarbonates showed that both intrapacket and interpacket plasticization is possible as for cellulose. In the first case the lowering of the glass transition point of polycarbonate films is strictly proportional to the logarithm of the concentration of added plasticizer (dibutylphthalate, camphor). In the second case after a small drop in the transition point the latter remains unchanged over a broad range of plasticizer concentrations (butylstearate). A similar relation was observed with respect to the elasticity modulus of the films.