

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ

Том (A) X

№ 1

1968

УДК 678.674:678.01:53

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ПОЛИМЕРА НА ХАРАКТЕР
ДЕФОРМАЦИИ ПОЛИКАРБОНАТНЫХ ПЛЕНОК

A. Н. Перепелкин, П. В. Козлов

Выяснение влияния на физические свойства полимера его химической природы весьма ограничено освещено в литературе [1]. Введение в химическое звено макромолекулы различных заместителей должно приводить, очевидно, к изменению механических свойств полимера. В настоящей работе проведено исследование характера деформации полимерных пленок в зависимости от химического строения пленкообразующего полимера. С этой целью в качестве объектов были использованы поликарбонаты, у которых строение мономерного звена является удобным для введения различных химических групп.

Объекты и методика исследования

Исследуемые поликарбонаты были синтезированы методом фосгенирования 4,4'-диоксидифенилалканов различного химического состава, которые получаются конденсацией фенола, о-крезола или *m*-крезола и галоидо-производных фенола и о-крезола с различными альдегидами и кетонами [2]. Для удобства изложения и систематизации результатов работы поликарбонаты были подразделены на три ряда по исходным реагентам образующим мономер (таблица). Исследование проводили на образцах поликарбонатов с молекулярным весом $\sim 60\ 000$. Аморфные пленки получали формированием из растворов; закристаллизованные поликарбонатные пленки — медленным испарением метиленхлорида или тетрахлорэтана из растворов одинаковой концентрации при 20°. Толщина полученных пленок колебалась в пределах 75—85 μ . Фазовое состояние пленок проверяли на приборе УРС-55, с использованием $\text{Cu} - \text{K}\alpha$ -излучения и никелевого фильтра. Механические свойства исследовали на динамометре типа Поляни при скорости растяжения 1 $\text{мм}/\text{мин}$.

Экспериментальные данные и их обсуждение

Сравнительные динамометрические испытания аморфных пленок проводили при 20°, т. е. при температуре, достаточно удаленной от температуры стеклования соответствующего поликарбоната [1]. Рентгенографические исследования испытуемых образцов указывают на их очевидную аморфную структуру. На кривых растяжения аморфных поликарбонатов, на основе фенола и соответствующих альдегидов и кетонов, можно выделить три участка (рис. 1, *a*), возникновение которых характерно для большинства аморфных полимеров [4, 7]. Начальный участок кривых показывает резкое возрастание усилия при небольших деформациях образца, второй, пологий участок характеризует большие удлинения поликарбонатных пле-

НОК при практически постоянном напряжении и, наконец, последний участок вновь отражает подъем напряжений с увеличением деформации и заканчивается точкой разрыва. Подобные наблюдения были сделаны для поликарбонатов II и III рядов (рис. 1, б и в). При этом необходимо отме-

Физико-химические характеристики поликарбонатов

Поликарбонат №	Поликарбонаты на основе 4,4'-диоксидифенилалканов	Фазовое состояние	Предел вынужденной эластичности, $\sigma_0 \text{ кН/м}^2$	Напряжение рекристаллизации фаз, $\kappa\Gamma/\text{дм}^2$	Причинность на разрыв ср., $\kappa\Gamma/\text{дм}^2$	Модуль упругости $E, \text{ кН/м}^2$	Разрывное удлинение, $\varepsilon, \%$
Ряд I							
I	4,4'-диоксидифенилметан	аморфный закристаллизованный	5,6 —	6,9 —	6,9 8,0	18 000 20 000	180 176
II	4,4'-диоксидифенил-2,2-пропан	аморфный закристаллизованный	6,3 —	8,0 —	8,1 9,2	21 000 24 000	160 164
III	4,4'-диоксидифенил-2,2-бутан	аморфный	4,9	—	6,4	16 000	103
IV	4,4'-диоксидифенил-1,1-бутан	»	4,5	—	6,0	15 000	140
V	4,4'-диокситрифенилметан	»	8,6	—	9,2	27 000	35
VI	4,4'-диоксидифенил-1,1-цикlopентан	»	6,6	—	7,2	24 000	100
VII	4,4'-диоксидифенил-1,1-циклогексан	»	7,3	—	8,4	24 000	62
Ряд 2							
VIII	4,4'-диокси-3,3-диметилдифенилметан	аморфный закристаллизованный	3,1 —	4,2 —	4,2 5,2	11 000 15 000	133 120
IX	4,4'-диокси-3,3'-диметилдифенил-2,2-пропан	аморфный	3,9	—	5,7	12 000	116
X	4,4'-диокси-2,2-диметилтрифенилметан	аморфный	8,0	—	8,2	20 000	45
XI	4,4'-диокси-3,3'-диметилдифенил-1,1'-циклогексан	аморфный	5,3	—	7,0	16 000	70
Ряд 3							
XII	4,4'-диокси-3,3'-дихлордифенил-2,2-пропан	аморфный закристаллизованный	9,2 —	9,5 —	9,6 10,2	27 000 28 000	34 36
XIII	4,4'-диокси-3,3'-дихлор-5,5'-диметилдифенил-2,2-пропан	аморфный	5,9	—	7,0	18 000	79
XIV	4,4'-диокси-3,3',5,5'-тетрахлордифенил-2,2-пропан	аморфный закристаллизованный	10,5 —	10,7 —	11,5 11,7	32 000 33 000	12 10
XV	4,4'-диокси-3,3',5,5'-тетрабромдифенил-2,2-пропан	аморфный закристаллизованный	10,0 —	10,1 —	10,9 11,2	32 000 33 000	10 8
XVI	4,4'-диокси-3,3'-дихлордифенил-1,1-циклогексан	аморфный	8,6	—	9,8	28 000	22

При мечание. В дальнейшем, в статье, вместо химического названия будет указываться порядковый номер соответствующего поликарбоната из таблицы.

тить то обстоятельство, что для поликарбонатов VII и XI второй участок кривой растяжения монотонно переходит в третий, что затрудняет различение двух стадий деформации. Общим для всех кривых является наличие начального крутого участка, отражающего линейную зависимость деформации от напряжения. На этой стадии растяжения поликарбонатные пленки испытывают упругие деформации с удлинением порядка 2—4%, которые связаны, главным образом, с изменением межмолекулярных расстояний, валентных углов и межатомных расстояний [3]. Из наклона этого участка кривой были определены модули упругости, приведенные в таблице. При дальнейшем возрастании растягивающего усилия динамометрические кривые аморфных поликарбонатов, за исключением образцов XIV — XVI, обнаруживают максимум перенапряжения, указывающий на релаксационный характер процесса деформации [4]. Начало образования максимума на кривой связано с развитием в образце вынужденной эластической деформации, значение которой остается практически постоянным при снятии нагрузки*. Необходимо подчеркнуть, что вынужденная эла-

* Предел вынужденной эластичности определяли по точке пересечения касательной к горизонтальному участку динамометрической кривой и оси ординат.

стическая деформация обусловлена, с одной стороны, подвижностью малых участков цепи, сохраняющих некоторую свободу перемещений даже в стеклообразном состоянии при условии фиксации полимерной цепи в целом. Однако скорость таких перемещений ничтожно мала. Поэтому только при вынуждающем действии внешних напряжений возможен конформационный переход цепных молекул поликарбоната. С другой стороны, вынужденная эластичность связана с подвижностью структурных элементов, что, по-видимому, особенно характерно для полимеров с достаточно жесткими молекулами такими, как поликарбонаты [5]. В области деформаций, соответствующих максимуму на кривых, замечается начало образования на образце так называемой «шейки». Учитывая пачечную структуру поликарбоната на основе 4,4'-диоксидифенил-2,2-пропана, можно предположить, что релаксационный характер образования «шейки» обусловлен согласованными изгибами пачек, приводящими к их распрямлению и ориентации друг относительно друга в направлении растяжения [5, 6]. Наличие максимума перенапряжения с очень близкими величинами ($0,25 - 0,3 \text{ кГ}/\text{мм}^2$) для абсолютного большинства исследуемых аморфных поликарбонатов указывает на одинаковый механизм возникновения «шейки», а также позволяет сделать предположение об однотипном характере надмолекулярных структур. По-видимому, пачечная структура характерна не только для поликарбоната II, но и для других типов поликарбонатов. После спада напряжения заканчивается формирование «шейки» и начинается ее развитие на всю длину рабочей части образца, чemu соответствует горизонтальный отрезок кривой растяжения. По мере исчерпания структурной подвижности и конформационных переходов малых участков макромолекулы, не связанных межмолекулярным сцеплением, деформирующему усилию начинают оказывать противодействие силы межмолекулярного взаимодействия и химические связи главной цепи. Третья стадия деформации аморфных поликарбонатных пленок характеризуется заметным удлинением и ростом напряжения, вплоть до разрыва образца, т. е. когда приложенное усилие превысит совокупность коллективного сопротивления химических и межмолекулярных сил цепных молекул.

При детальном рассмотрении кривых растяжения не трудно видеть широкий диапазон прочности на разрыв и относительного удлинения для аморфных поликарбонатов различного химического состава (рис. 1). Тем не менее, следует отметить, что химическая модификация поликарбонатов выразилась в замещении атомов водорода фенильных ядер и введении различных заместителей по месту центрального атома углерода, оставив неизменным основной органический скелет мономерного звена. Метильная группа и атом галоида в бензольном ядре в очень незначительной степени оказывают влияние на прочность сложной эфирной

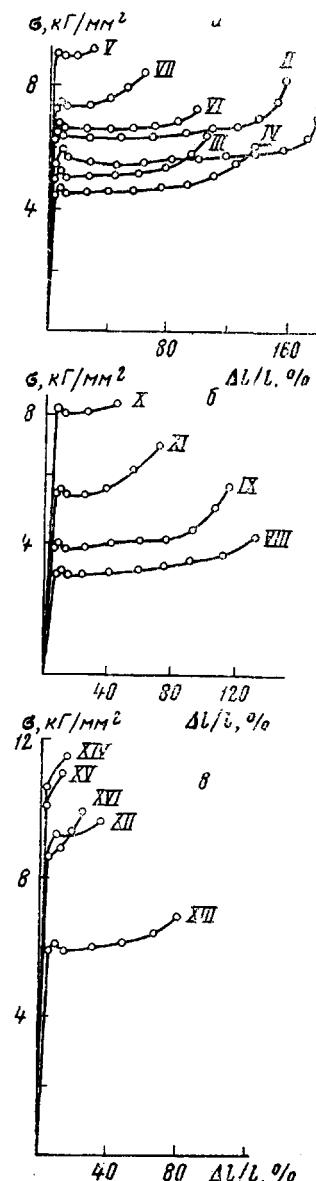


Рис. 1. Зависимость напряжения от деформации для аморфных поликарбонатов:
а — I—VII; б — VIII—XI;
в — XII—XVI

связи С—О. Таким образом, химические связи вдоль главной цепи для всех

||

O

исследуемых поликарбонатов можно считать тождественными. Естественно предположить, что различные значения прочностных характеристик и относительных удлинений в основном обусловлены эффектом кинетической гибкости и межмолекулярного взаимодействия каждого поликарбоната.

Динамометрическая кривая аморфного поликарбоната на основе 4,4'-диоксидифенилметана свидетельствует о том, что данный полимер обнаруживает большое удлинение при умеренной прочности на разрыв. Отсутствие заместителей в бензольных кольцах и по месту центрального атома углерода является фактором, облегчающим вращение фенильных ядер вокруг центрального углеродного атома на участках цепи, не связанных межмолекулярным взаимодействием. По всей вероятности, именно это обстоятельство приводит к повышенной деформации поликарбоната I.

Симметрично расположенные метильные группы у центрального атома углерода в поликарбонате II затрудняют вращение фенильных ядер по углерод-углеродным связям и, таким образом, придают повышенную жесткость полимерным цепям, снижая их подвижность, что характеризуется меньшим значением деформации, чем в первом случае. В то же время, как уже упоминалось, для аморфного поликарбоната II свойственно образование пачечных структур. Для того чтобы преодолеть коллективное и согласованное сопротивление химических связей, а также межмолекулярное взаимодействие плотно уложенных в пачки полимерных цепей, необходимо приложить большое усилие, что соответствует сравнительно высокой прочности на разрыв. Сравнительная характеристика динамометрических кривых поликарбонатов II, III и IV показывает, что удлинение алифатической части, расположенной по месту центрального атома углерода, и нарушение симметрии всего на одну метильную группу приводят к понижению предела вынужденной эластичности, относительного удлинения и прочности. Такое изменение в механических свойствах поликарбонатов III и IV объясняется тем, что за счет повышения алкильного характера и асимметрии в расположении боковых групп образуется более рыхлая упаковка цепей в стеклообразном состоянии и соответственно ослабляется межмолекулярное взаимодействие. В этой связи имеет место ухудшение прочностных характеристик. В то же время в результате уменьшения амплитуды колебательного вращения бензольных колец по С—С-связям происходит небольшое для поликарбоната IV и более значительное для поликарбоната III снижение величины деформации.

При введении третьего бензольного кольца в мономерное звено мы наблюдали резкое сокращение относительного удлинения и заметное увеличение прочности, как это видно на примере поликарбонатов V и X (рис. 1, а и б). Действительно, наличие в бензольных кольцах системы сопряженных двойных связей приводит к возникновению значительной поляризуемости их, в связи с этим сильно возрастает внутри- и межмолекулярное взаимодействие. Указанные факторы ограничивают молекулярную подвижность полимерной цепи в конденсированном состоянии. Радикальным методом ограничения вращения при центральном атоме углерода является введение его в алифатический цикл, что достигается конденсацией фенола с циклогексаноном или с цикlopентаноном. Насыщенное алифатическое кольцо является сильным тормозящим фактором для вращения фенильных ядер и приводит к увеличению жесткости макромолекул и соответствующему снижению деформирующей способности поликарбонатов VI, VII и XVI. Надо полагать в данном случае, для проявления высокой жесткости силы молекулярного взаимодействия играют незначительную роль по сравнению с фактором малой скорости конформационных переходов.

Рассмотрение кривых растяжения поликарбонатов второго ряда, полученных на основе бисфенолов из о-крезола, обнаруживает заметное ухудшение прочностных характеристик относительно соответствующих поликарбонатов первого ряда (рис. 1, б). Замещение водорода бензольного кольца метильной группой в мета-положении по отношению к центральному атому углерода приводит к уменьшению разрывного напряжения. Метильная группа, по-видимому, обладает экранирующим эффектом, ослабляющим влияние сил взаимодействия атомных групп соседних макромолекул, а также снижает поляризуемость бензольного кольца, что связано с большой потерей прочности. Наивысшая прочность и малые значения удлинений характерны для поликарбонатов, содержащих атомы галоида в ароматической части мономерного звена (рис. 1, в). Из динамометрических кривых для поликарбонатов XII, XIII и XVI видно, что замещение двух атомов водорода в бензольных кольцах мономерного звена на два атома хлора значительно повышает разрывное напряжение при соответствующем снижении величины деформации по сравнению с их химическими аналогами из I и II рядов. Как было показано нами ранее [1], при введении четырех атомов хлора или брома в поликарбонатах XIV и XVII еще в большей степени сказывается влияние полярного характера данных заместителей, что повышает потенциальный барьер вращения фенильных ядер вокруг ординарных связей C—C, так как при этом увеличивается молекулярное взаимодействие. Из полученных данных достаточно очевидно, что по мере роста числа атомов галоидов в ароматической части мономерного звена имеет место усиление внутри- и межмолекулярного взаимодействия и соответственно происходит повышение разрывной прочности.

Динамометрические испытания закристаллизованных пленок проводили при 20°. Рентгенографические исследования поликарбонатов I, II, VIII, XII, XIV и XV обнаружили дифракционную картину, характерную для кристаллической структуры, так как рентгенограммы закристаллизованных образцов содержат несколько четких интерференционных колец. Приведенные на рис. 2 кривые растяжения имеют сходную картину с кривыми аморфных поликарбонатов, что подтверждает положение об общности молекулярного механизма деформации аморфных и кристаллических полимеров [4, 7]. Разница заключается лишь в том, что в первом случае межмолекулярные силы, затрудняющие реализацию конформаций макромолекул, обусловлены стеклованием, а во втором — кристаллизацией.

При кристаллизации поликарбонатов мы наблюдали повышение разрывной прочности без заметного снижения относительных удлинений. Проявление деформирующей способности закристаллизованных поликарбонатных пленок, по-видимому, осуществляется за счет подвижности структурных элементов, в частности, кристаллических пачек. Несомненно, на общую величину деформации образца влияет деформация аморфной части полимера. Для поликарбонатов I, II и VIII, при приложении достаточно го напряжения возникает «шейка», оптическое рассмотрение которой указывает на ее анизотропный характер. Возникновение и развитие «шейки» является фазовым превращением хаотически расположенных кристаллических областей в благоприятно ориентированные по отношению к внешнему полю образования. Напряжения рекристаллизации превышают пре-

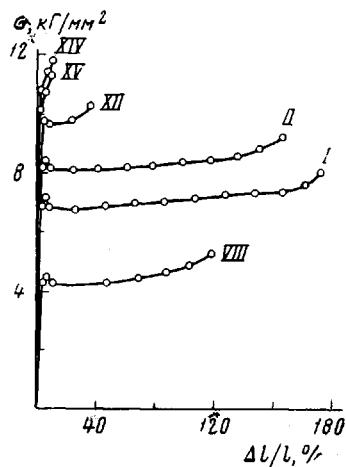


Рис. 2. Зависимость напряжения от деформации для закристаллизованных поликарбонатов I, II, VIII, XII, XIV и XV

делы вынужденной эластичности соответствующих аморфных поликарбонатов, так как к энергии перестройки аморфной структуры в закристаллизованном полимере прибавляется также теплота плавления полимерных кристаллов. Очевидно, в закристаллизованном поликарбонате энергия взаимодействия между звеньями соседних макромолекул суммируется по длине всей цепи, вследствие чего межмолекулярное взаимодействие такого образца больше, чем аморфного. Вместе с тем, в закристаллизованных

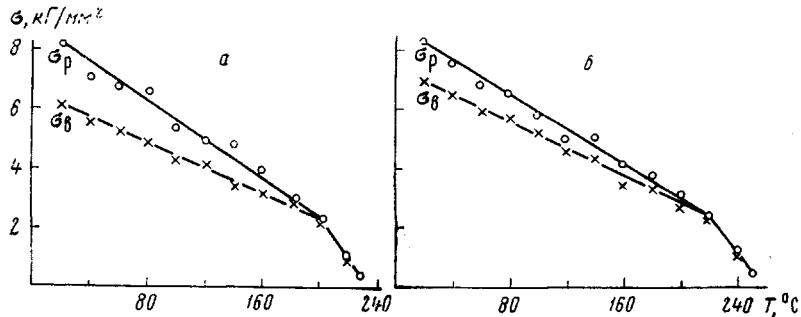


Рис. 3. Зависимость напряжения от температуры для поликарбоната II (а) и VII (б)

σ_p — прочность при разрыве; σ_δ — предел вынужденной эластичности

поликарбонатах все химические связи цепей главных валентностей расположены в одном направлении и поэтому для разрушения образца требуется одновременно разрушить большее число химических связей.

Полученные нами результаты позволили оценить упругие свойства поликарбонатов (таблица). Наибольшие значения модуля Юнга соответствуют поликарбонатам с атомами галоида в бензольных кольцах, тогда как введение метильной группы в ароматическую часть макромолекулы приводит к снижению модуля упругости. Введение объемных заместителей по месту центрального атома углерода является фактором, повышающим значение модуля Юнга. Динамометрические испытания показали, что закристаллизованные поликарбонаты имеют более высокие значения модуля упругости, чем аморфные образцы. Чрезвычайно важной характеристикой полимерных материалов является сохранение необходимого запаса прочности при повышенных температурах. В этой связи нами было изучено влияние температуры на предел вынужденной эластичности и разрывное напряжение поликарбонатов различного химического строения. Полученные результаты показали, что для поликарбонатов характерны сравнительно высокие прочности вплоть до температур, близких к области плавления. Так, например, поликарбонаты II и VII сохраняют 35—40% первоначальной прочности при 180° (рис. 3). Температурная зависимость разрывного напряжения и предела вынужденной эластичности достаточно хорошо передается прямыми, пересекающимися при температуре 200° для поликарбоната II и 220° для поликарбоната VII.

Выводы

1. Изучено влияние различного химического замещения у центрального углеродного атома исходного бисфенола на механические свойства поликарбонатов. Показано, что: а) увеличение длины нормальной алифатической цепи ведет к снижению разрывной прочности; б) введение ароматического ядра приводит к повышению прочностных показателей и значительному сокращению относительных удлинений; в) введение центрального атома углерода в насыщенный алифатический цикл также способствует повышению прочности на разрыв.

2. Изучено влияние алкильных и галоидных заместителей в бензольных ядрах поликарбонатов на их механические свойства. Установлено, что: а) введение метильной группы в бензольное кольцо ведет к понижению разрывного напряжения; б) введение галоидов в бензольное кольцо приводит к резкому возрастанию разрывной прочности и значительному снижению деформирующей способности.

3. Кристаллизация поликарбонатов улучшает их прочностные характеристики без существенного изменения деформации.

4. Показано, что при температуре 180° поликарбонаты сохраняют 35—40% первоначальной прочности.

Научно-исследовательский институт
химико-фотографической промышленности

Поступила в редакцию
18 VIII 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Перепелкин, П. В. Козлов, Высокомолек. соед., 8, 56, 1966.
2. H. Schnell, Angew. Chem., 68, 633, 1956.
3. H. A. Stuart, Die Physik der Hochpolymeren, S. 52, Berlin, 1956.
4. Ю. С. Лазуркин, Диссертация, 1954.
5. Л. Я. Макарук, П. В. Козлов, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 2, 931, 1960.
6. П. В. Козлов, Р. М. Асимова, А. Н. Перепелкин, Высокомолек. соед., 4, 124, 1962.
7. П. В. Козлов, В. А. Кабанов, А. А. Фролова, Высокомолек. соед., 1, 324, 1959.

EFFECT OF CHEMICAL STRUCTURE ON DEFORMATION BEHAVIOR OF POLYCARBONATE FILMS

A. N. Perepelkin, P. V. Kozlov

Summary

Using Polanyi's dynamometer effect of chemical substitution on mechanical behavior, ultimate strength, limit forced elasticity and deformation of polycarbonates have been studied. The strength of the polycarbonates at crystallization and in wide temperature range has been also studied. Increase of length of normal aliphatic chain or introduction of methyl group into benzene ring brings decrease of tensile strength. Introduction of aromatic cycle to central carbon atom, halogenation of benzene rings or incorporation of central carbon atom into saturated aliphatic cycle brings sharp increase of tensile strength and decrease of deformation. Crystallization facilitates higher strength characteristics. At 180°C polycarbonates remain 35—40% of the initial strength.
