

УДК 678.67:539.107

МОЛЕКУЛЯРНАЯ ПОДВИЖНОСТЬ И ВЯЗКОУПРУГИЕ СВОЙСТВА  
ПОЛИКАРБОНАТА

*И. И. Перепечко, Л. А. Квачева, И. И. Левантовская*

Несмотря на довольно широкое применение поликарбоната, его вязкоупругие свойства изучены мало [1—3]. Иллера и Брайер [1], а также Реддинг [2] изучали температурную зависимость динамического модуля сдвига  $G'$  и логарифмического декремента затухания в поликарбонате на частотах  $\sim 1 \text{ гц}$ . Было показано, что основной максимум механических потерь в поликарбонате соответствует переходу из стеклообразного в высокоэластическое состояние и расположен вблизи  $150^\circ$ . В низкотемпературной области наблюдали один размытый максимум (при  $-100^\circ$  на частоте  $\sim 1 \text{ гц}$ ) с энергией активации  $11 \text{ ккал/моль}$ . Аналогичные результаты были получены при изучении диэлектрических свойств поликарбоната [4—6].

Ряд исследователей [6, 7] предполагает, что релаксационные процессы, обусловленные молекулярной подвижностью в низкотемпературной области, являются ответственными за высокую ударную вязкость и динамическую (ударную) прочность поликарбоната.

При этом предполагается [6, 8], что ниже температуры стеклования у поликарбоната сохраняется еще достаточно большой свободный объем, который создает возможности для реализации достаточно интенсивной молекулярной подвижности, не связанной с сегментальным движением больших элементов основной цепи, и обуславливает высокую ударную вязкость этого полимера, в связи с чем возникает вопрос о молекулярном механизме релаксационных процессов в поликарбонате, обусловливающих его уникальные механические свойства.

Известно, что малые добавки, вводимые в полимер, могут оказывать заметное воздействие на релаксационные процессы. Особенно актуальным является изучение так называемых «естественных» малых добавок, какими являются стабилизаторы, способные подавлять процессы термоокислительной деструкции. Цель данной работы — изучение молекулярной подвижности и ее влияния на вязкоупругие свойства поликарбоната, а также исследование влияния фосфорсодержащих стабилизаторов на процессы молекулярной релаксации в этом полимере.

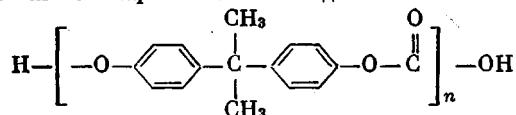
Экспериментальная часть

Параметры, характеризующие вязкоупругие свойства поликарбоната: динамический модуль Юнга  $E'$ , тангенс угла механических потерь  $\tan \delta$  и низкочастотную скорость звука в стержне измеряли резонансным методом [9] на частотах  $20$ — $2000 \text{ гц}$ , в интервале температур  $-150$ — $+160^\circ$ . Установка позволяла проводить измерения на двух частотах, отличавшихся в  $\sim 6$  раз, что позволило нам определять энергию активации релаксационных процессов по смещению релаксационных максимумов в сторону более высоких температур при повышении частоты. Резонансная частота образца изменялась в 2—3 раза при изменении температуры от  $-150$  до  $+160^\circ$ . Заметим, что такое изменение частоты при изменении температуры свойственно всем резонансным динамическим механическим методам.

Образцы для исследования вырезали из пластин прессованного отечественного поликарбоната марки «дифлон» с плотностью  $\rho = 1,200 \text{ г/см}^3$  и молекулярным весом 28 000.

Для того чтобы иметь возможность сопоставить наши экспериментальные данные с результатами других исследователей [1—6], одновременно изучали импортный поликарбонат «макролон», имевший те же плотность и молекулярный вес.

Оба исследованных поликарбоната имели одинаковое химическое строение



и представляли собой полимер на основе бисфенола-А. Поочередно изучали влияние двух стабилизаторов. Один из них представляет собой три-(*n*-нонилфенил)-fosfит(полигард) строения  $\left[\text{C}_9\text{H}_{19}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}\right]_3\text{P}$ . Молекулярный вес использованного полигарда 698, плотность  $\rho = 0,99 \text{ г/см}^3$ , кислотное число 3,2 мг КОН. Смесь

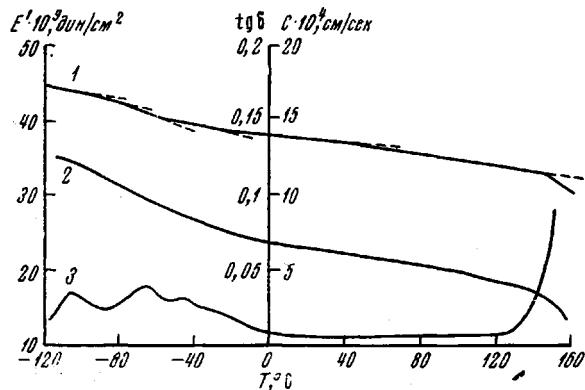
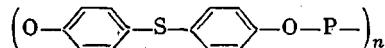


Рис. 1. Температурная зависимость вязкоупругих свойств поликарбоната (макролон):

1 — скорость звука  $C$ ; 2 — динамический модуль Юнга  $E'$ ;  
3 — коэффициент потерь  $\tg \delta$

поликарбоната и полигарда получали из раствора в ацетоне. Из приготовленного таким способом порошка прессовали образцы. Аналогичным образом в поликарбонат вводили и полифосфинит, имевший молекулярный вес 1600 и следующее химическое строение:



О молекулярной подвижности судили по максимумам на кривой  $\tg \delta = f(T)$  и по изменению температурного коэффициента скорости звука [9]. На рис. 1 представлены результаты проведенных нами измерений величин  $\tg \delta$ ,  $E'$  и  $C$  в макролоне. Видно, что существуют, по крайней мере, две области, для которых характерно резкое изменение вязкоупругих свойств. Наиболее резкое изменение температурного коэффициента скорости звука происходит при температуре 139°, которая и является температурой стеклования макролона. Механические потери  $\tg \delta$  вблизи этой температуры настолько велики, что не могли быть измерены на нашей установке.

Ниже температуры стеклования, как видно из рис. 1, были обнаружены следующие температурные переходы: при -98° с энергией активации  $U = 12 \text{ ккал/моль}$ ; при -80° с  $U = 14 \text{ ккал/моль}$ ; при -55° с  $U = 20 \text{ ккал/моль}$  и при -25° с  $U = 26 \text{ ккал/моль}$ .

Ранее указывалось, что в поликарбонате в низкотемпературной области имеются мультиплетные температурные переходы [6, 7], однако экспериментально разделить их не удавалось. Температурный переход при -98°, по-видимому, связан с «размораживанием» локальной подвижности фенильных групп бисфенола А. В диановой эпоксидной смоле ЭД-5, имеющей в основной цепи такие же фенильные группы, этот переход мы наблюдали при -92° ( $U = 12 \text{ ккал/моль}$ ). Переход, обнаруженный нами при -80°, видимо, обусловлен подвижностью карбонатных групп  $-\text{O}-\text{C}-\text{O}$  в основной цепи полимера.

Реддинг [2] наблюдал его при  $-100^\circ$  на частоте  $\sim 1 \text{ гц}$ , измеряя компоненты комплексного модуля сдвига  $G^*$ . Если учесть, что мы измеряли динамический модуль Юнга  $E'$  и соответствующие потери на частоте  $\sim 200 \text{ гц}$ , то не удивительно, что этот переход мог сместиться в сторону более высоких температур. Подобная интерпретация этих температурных переходов хорошо согласуется с результатами диэлектрических измерений [3, 6] и исследованиями, проведенными в поликарбонате методом ЯМР [6].

Молекулярный механизм остальных низкотемпературных переходов при  $-55$  и  $-25^\circ$  не ясен.

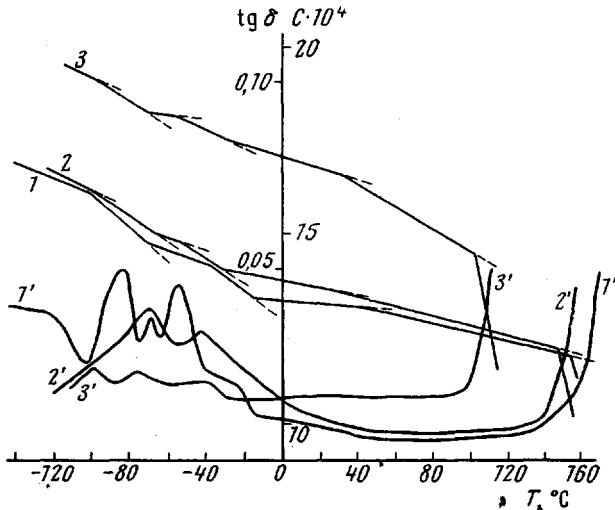


Рис. 2. Температурная зависимость  $C$  и  $\operatorname{tg} \delta$  в поликарбонате, содержащем полигард:

$1 - 3 - C$ ;  $1' - 3' - \operatorname{tg} \delta$ ;  $1, 1'$  — поликарбонат (дифлон);  
 $2, 2'$  — поликарбонат + 0,5% полигарда;  $3, 3'$  — поликарбонат + 10% полигарда

Было замечено, что температура стеклования макролона ( $T_c = 139^\circ$ ) несколько ниже, чем у отечественного поликарбоната (у дифлона  $T_c = 153^\circ$ ). В то же время, ниже  $T_c$  скорость звука в макролоне несколько выше, чем в дифлоне; выше  $T_c$  скорость звука в отечественном поликарбонате выше, чем в макролоне.  $\operatorname{tg} \delta$  в низкотемпературной области в дифлоне больше, чем в макролоне. Можно предположить, что в макролоне имеются в сравнительно небольшом количестве примеси (возможно выполняющие функции стабилизатора), которые оказывают пластифицирующее действие на полимер.

Очевидно, интенсивная молекулярная подвижность в низкотемпературной области и обусловленные ею релаксационные процессы являются причиной высокой ударной вязкости поликарбоната. Действительно, возникающие при ударе локальные перенапряжения вследствие сравнительно интенсивного молекулярного движения могут «рассасываться», и вероятность разрыва основной цепи полимера уменьшится. Не совсем понятно, каким образом локальные типы молекулярного движения, не связанные с подвижностью больших элементов основной цепи, могут приводить к довольно большой деформации этого полимера при низких температурах.

Тем не менее Миллер [10] показал, что, начиная с температуры  $-145^\circ$ , в поликарбонате резко возрастает относительное удлинение при растяжении. На этом основании он сделал вывод о том, что температура стеклования этого полимера  $-145^\circ$ , а при  $150^\circ$  происходит плавление мелких кристаллитов. Между тем результаты наших измерений четко подтверждают тот факт, что  $T_c$  поликарбоната равна  $139^\circ$  для макролона

и  $153^{\circ}$  для дифлона. Что касается сравнительно большой относительной деформации поликарбоната в низкотемпературной области, то она, видимо, связана с той интенсивной молекулярной подвижностью и теми мультиплетными температурными переходами, которые были исследованы в этой работе.

Весьма интересными оказались результаты измерений скорости звука в поликарбонате с добавками полигарда (рис. 2). Из рис. 2 видно, что с увеличением концентрации полигарда температура стеклования поликарбоната снижается. Это, несомненно, указывает на то, что полигард действует

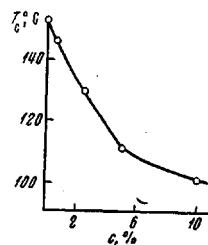


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость  $T_c$  поликарбоната от концентрации полигарда

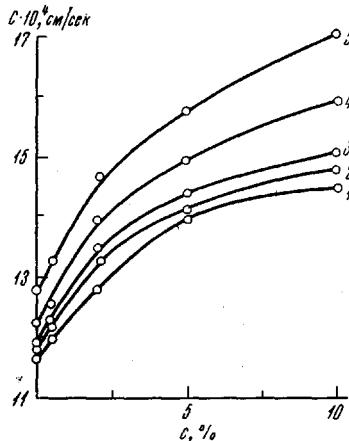


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость скорости звука от концентрации полигарда:  
1 — скорость звука, измеренная при  $T_c = 5^{\circ}$ ; 2 — при  $T_c = 10^{\circ}$ ; 3 — при  $T_c = 20^{\circ}$ ;  
4 — при  $T_c = 50^{\circ}$ ; 5 — при  $T_c = 100^{\circ}$

как пластификатор. На рис. 3 показана зависимость  $T_c$  поликарбоната от концентрации полигарда. Так как в изученном интервале концентраций полигарда  $T_c$  продолжает уменьшаться, то можно предполагать, что, по крайней мере, при этих концентрациях поликарбонат и полигард совместимы.

Обращает на себя внимание следующее явление: как видно на рис. 2, при увеличении содержания полигарда скорость звука в поликарбонате возрастает, если пластифицированный полимер находится в стеклообразном состоянии. В высокоэластическом состоянии наблюдается обычная зависимость скорости звука от концентрации пластификатора: с ростом содержания пластификатора скорость звука падает. Следует заметить, что динамический модуль Юнга  $E'$  всегда ведет себя так же, как и скорость звука.

Интересно, что ранее [11] аналогичная аномальная зависимость скорости звука от концентрации пластификатора в стеклообразном состоянии наблюдалась при пластификации поливинилхлорида нитрильным каучуком СКН-40. Было высказано предположение [12] о том, что такого рода эффекты связаны с усилением эффективности межмолекулярного взаимодействия соседних цепей полимера в стеклообразном состоянии. Если эта точка зрения верна, то можно было ожидать, что при увеличении концентрации полигарда механические потери ( $\tan \delta$ ) поликарбоната ниже  $T_c$  должны уменьшаться. Действительно, так как величина  $\tan \delta$  определяется интенсивностью молекулярного движения, то при усилении межмолекулярного взаимодействия молекулярная подвижность (а следовательно, и  $\tan \delta$ ) должна уменьшаться. На рис. 2 приведена температурная зависимость  $\tan \delta$  поликарбоната с различной концентрацией полигарда. В области стеклообразного состояния вдали от  $T_c$  механические потери существ

венно уменьшаются с увеличением количества полигарда. При концентрации полигарда 10% почти полностью исчезают низкотемпературные пики  $\text{tg } \delta$ , обусловленные мультиплетными температурными переходами в поликарбонате [6].

Таким образом, результаты наших измерений подтверждают высказанное ранее предположение об аномальном влиянии эффективности межмолекулярного взаимодействия на вязкоупругие свойства пластифицированных полимеров ниже  $T_c$ .

Для того чтобы сделать надежные выводы о влиянии пластифицирующих добавок на поликарбонат, следовало бы сопоставить вязкоупругие

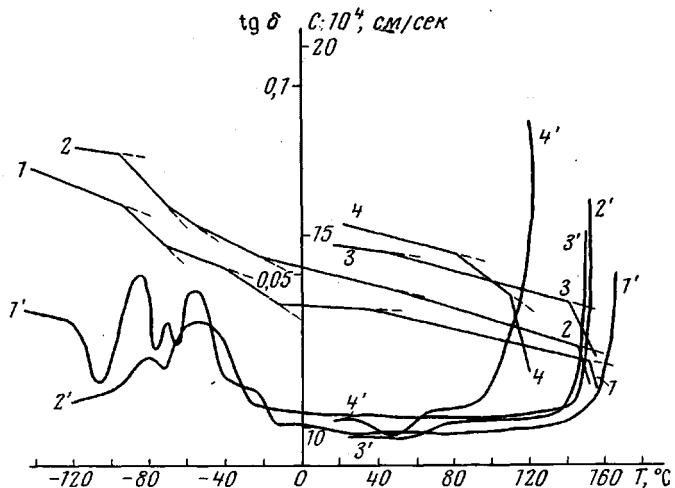


Рис. 5. Температурная зависимость  $C$  и  $\text{tg } \delta$  в поликарбонате, содержащем полифосфинит:

1—4 —  $C$ ; 1'—4' —  $\text{tg } \delta$ ; 1 и 1' — поликарбонат (дифлон); 2, 2' — поликарбонат + 0,5% полифосфинита; 3, 3' — поликарбонат + 3% полифосфинита; 4, 4' — поликарбонат + 5% полифосфинита

свойства этого полимера при наличии в нем различного содержания полигарда таким образом, чтобы все композиции находились в одинаковом физическом состоянии. В связи с этим интересно было бы сопоставить скорости звука в образцах поликарбоната с различной концентрацией полигарда, измеренные при  $T_c$  каждого образца, или при температурах, находящихся ниже  $T_c$  каждого образца не одинаковую величину. На рис. 4 представлены результаты такого сравнения скоростей звука, измеренных при  $T_c$  каждого образца, а также при температурах  $T = T_c - T_a$  (где  $T_a = 10, 20, 50, 100^\circ$ ). Из приведенного графика видно, что в этом случае наблюдается еще более сильное возрастание скорости звука при увеличении концентрации пластификатора в области температур  $T \leq T_c$ .

На рис. 5 представлена температурная зависимость скорости звука  $C$  и  $\text{tg } \delta$  в поликарбонате, содержащем различное количество полифосфинита. Видно, что  $T_c$  поликарбоната снижается при увеличении концентрации полифосфинита. Таким образом, и полифосфинит ведет себя как пластификатор. При этом скорость звука  $C$  и динамический модуль  $E'$  возрастают при увеличении концентрации полифосфинита, если пластифицированный поликарбонат находится значительно ниже  $T_c$ . В области высокоэластического состояния скорость звука и  $E'$  падают при увеличении концентрации полифосфинита.

Таким образом, одни и те же вещества, введенные в полимер, оказывают на него различное воздействие в зависимости от того, в каком физическом состоянии он находится. Если поликарбонат находится в высокоэластическом состоянии, находящиеся в нем полигард и полифосфинит дейст-

вуют как обычные пластификаторы. Если пластифицированный полигардом или полифосфинитом поликарбонат находится в стеклообразном состоянии, то по классификации Джексона и Колдуэлла [13—15], полигард и полифосфинит действуют как «антипластификаторы». Таким образом, одно и то же вещество, введенное в полимер, уменьшает эффективность межмолекулярного взаимодействия, если полимер находится при  $T > T_c$ , и увеличивает эффективность межмолекулярного взаимодействия, если полимер находится при  $T \leq T_c$ .

Полученные результаты позволяют сделать некоторые выводы о возможном изменении и других свойств пластифицированного полигардом или полифосфинитом поликарбоната. Наряду с возрастанием динамического модуля Юнга  $E'$  при повышении концентрации вводимых добавок, можно ожидать, что прочность на растяжение, измеренная в стеклообразном состоянии, также будет возрастать. С другой стороны, по-видимому, в пластифицированном таким образом поликарбонате уменьшится ударная вязкость и возрастет хрупкость. Действительно, в связи с уменьшением молекулярной подвижности ниже  $T_c$  вырождаются низкотемпературные релаксационные процессы, которые в поликарбонате, по-видимому, ответственны [6, 16] за высокую ударную вязкость этого полимера.

### Выводы

1. Динамическим механическим методом изучены вязкоупругие свойства поликарбоната в интервале температур  $-150 - +160^\circ$ .
2. Экспериментально доказано существование у поликарбоната множественных температурных переходов в низкотемпературной области.
3. Такие стабилизаторы, как полигард и полифосфинит, оказывают на поликарбонат пластифицирующее действие и совместимы с ним во всем интервале исследованных концентраций.
4. Если пластифицированный поликарбонат находится в стеклообразном состоянии, то с ростом концентрации пластификатора его динамический модуль и скорость звука возрастают, а механические потери падают.
5. Высказано предположение об усилении эффективности межмолекулярного взаимодействия в стеклообразном состоянии с увеличением концентрации пластификатора в поликарбонате.

Поступила в редакцию  
18.XI.1969

### ЛИТЕРАТУРА

1. K. Jllers, H. Breuer, *Kolloid-Z.*, **176**, 110, 1961.
2. F. Redding, J. Faucher, R. Whitman, *J. Polymer Sci.*, **54**, 556, 1961.
3. K. Arisawa, H. Hirose, M. Ishikawa, T. Harada, Y. Wada, *Japan, J. Appl. Phys.*, **2**, 695, 1963.
4. Г. П. Михайлов, М. П. Эйдельмант, *Высокомолек. соед.*, **2**, 287, 1960.
5. T. Naga, *J. Appl. Phys.*, **6**, 147, 1967.
6. С. Матсуока, И. Ишида, *Переходы и релаксационные явления в полимерах*, изд-во «Мир», 1968, стр. 285.
7. Г. Шнелл, *Химия и физика поликарбонатов*, изд-во «Химия», 1967.
8. J. Mercier, J. Aklonis, M. Litt, A. Tobolsky, *J. Appl. Polymer Sci.*, **9**, 447, 1965.
9. И. И. Перепечко, Л. А. Бодрова, *Высокомолек. соед.*, **B9**, 116, 1967.
10. G. Miller, *Amer. Chem. Soc., Polymer Preprints*, **8**, 1072, 1967.
11. И. И. Перепечко, Л. А. Бодрова, *Высокомолек. соед.*, **B10**, 149, 1968.
12. И. И. Перепечко, Л. А. Бодрова, *Высокомолек. соед.*, **B11**, 3, 1969.
13. W. J. Jackson, Jr., J. R. Caldwell, *Advances Chem.*, **48**, 185, 1965.
14. W. J. Jackson, Jr. J. R. Caldwell, *J. Appl. Polymer Sci.*, **11**, 211, 1967.
15. W. J. Jackson, Jr. J. R. Caldwell, *J. Appl. Polymer Sci.*, **11**, 227, 1967.
16. L. M. Robeson, J. A. Faucher, *J. Polymer Sci.*, **B7**, 35, 1969.

THE MOLECULAR MOBILITY, VISCOS AND ELASTIC PROPERTIES  
OF POLYCARBONATE

*I. I. Perepechko, L. A. Kvacheva, I. I. Levantovskaya*

Summary

A resonance study of viscous and elastic properties of polycarbonate in the temperature range between  $-150$  —  $+160^\circ$  was carried out. Besides the glass transition temperature ( $140^\circ$ )  $T_g$ , multiple transition temperatures at low temperatures were discovered. It is suggested that the transition at  $-98^\circ$  ( $U = 12$  kcal/mole) is the result of the «defreezing» of phenyl group mobility, and the transition at  $-80^\circ$  ( $U = 14$  kcal/mole) is connected with the movement of carbonate groups. The influence of phosphorous containing stabilizers on the viscous and elastic properties of polycarbonate was studied. It was shown that an increase in stabilizer concentration brings about an increase in the dynamic module of elasticity of polycarbonate, if its temperature is lower than  $T_g$  and brings about a decrease in the module of the polymer, if its temperature is higher than  $T_g$ .