

# ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (4) XIV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 11

1972

УДК 541.64:620.183

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ НАПОЛНЕННОГО ПОЛИКАРБОНАТА

*В. В. Коршак, Т. М. Бабчиницер, Д. Я. Цванкин,  
И. А. Грибова, А. Н. Чумаевская, Д. И. Гвенцадзе*

Широкое использование наполненных полимерных систем вызывает настоятельную необходимость в исследовании их структуры. Особое значение приобретает изучение кристаллизации полимеров в присутствии наполнителей, так как этот процесс во многом определяет свойства системы.

С этой целью нами изучен материал, в котором в качестве связующего использован поликарбонат на основе 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана, а в качестве наполнителя — дисульфид молибдена. Целесообразность выбора этого материала для структурных исследований определяется тем, что, с одной стороны, он находит большое применение в технике благодаря своим антифрикционным свойствам, с другой стороны — способность связующего к термической кристаллизации [1] позволяет варьировать его структуру в изделии и изучить влияние наполнителя на процесс кристаллизации.

Исследование проводили методом рентгеновской дифракции и электронной микроскопии на объектах в виде брусков и втулок, отпрессованных при 210—230° и удельном давлении 1000—1200 кГ/см<sup>2</sup>.

Для измерения интенсивности рентгеновского рассеяния использовали дифрактометр УРС-50И с медным  $K_{\alpha}$ -излучением и дифференциальным фильтром.

Электронно-микроскопическое исследование проводили на электронном микроскопе УЭМВ-100 методом угольно-платиновых реплик.

**Результаты рентгеновских исследований.** Прежде чем изучать наполненные композиции, мы проанализировали дифрактограммы поликарбоната без наполнителя и определили условия регулирования его структуры в изделии. При этом было установлено, что переработка порошка поликарбоната методом прессования приводит к его аморфизации. Поэтому для изучения структуры изделий мы проводили аморфизацию и кристаллизацию полимера не на стадии порошка, а уже после переработки его в изделие.

Для получения наиболее аморфных образцов полимер после прессования быстро охлаждали (закаливали) в воде при 0°. Для получения наиболее упорядоченных по структуре образцов полимер после прессования отжигали при 180—190° в течение 120 час. в атмосфере аргона. Из рис. 1 видно, что кривая интенсивности рентгеновского рассеяния отожженного образца содержит два максимума — один интенсивный с центром  $2\theta = 17,5^\circ$ , другой слабый с центром —  $26^\circ$ . При использовании закалки оба эти рефлекса остаются, но интенсивность их уменьшается, а полуширина возрастает.

Известно, что в изучаемом поликарбонате центр аморфного гало и центр кристаллического рефлекса совпадают при  $2\theta = 17,5^\circ$  [2]. Повышение степени упорядоченности оказывается не на разделении аморфного и кристаллического максимумов, как в большинстве полимеров, а на сужении рефлекса ( $2\theta = 17,5^\circ$ ) и повышении его интенсивности. В соответствии

с этим дифрактограммы на рис. 1 позволяют заключить, что образцы полимеров отличаются по своей кристалличности.

В основу количественной оценки относительной степени кристалличности поликарбоната [2] положен тот факт, что при угле отражения  $2\theta = 12,2^\circ$  рентгеновское рассеяние создается только аморфной фазой, и поэтому соотношение ординат двух образцов в этой точке определяет относительную степень кристалличности.

$$A = \left( 1 - \frac{B}{C} \right) \cdot 100,$$

где  $A$  — степень кристалличности, %,  $B$  — ордината кривой рассеяния в выбранной точке для более упорядоченного,  $C$  — для наименее упорядоченного полимера.

Наименее упорядоченным в нашем случае был закаленный образец поликарбоната. Относительно его рассчитывали степень кристалличности отожженного образца. Для проведения расчета экспериментальные кривые были приведены по площадям, т. е. перестроены таким образом, чтобы площади под кривыми в интервале  $2\theta = 10-30^\circ$  были одинаковы. Расчет показал, что относительная степень кристалличности отожженного образца составляет 20 %. (Точность расчета по этому методу составляет 3—5 %.)

Таким образом, в выбранных нами условиях отжига и закалки можно получить образцы поликарбонатов, отличающиеся между собой по степени кристалличности примерно на 20 %.

Рентгеновским методом исследовали также наполненные системы, содержащие 10—75 вес.% наполнителя ( $\text{MoS}_2$ ). Наполненные композиции прессовали в тех же условиях, что и чистый поликарбонат. После отжига изделия либо аморфизовали закалкой в воде при  $0^\circ$ , либо отжигали при  $180-190^\circ$  в течение 120 час. в атмосфере аргона.

Как можно видеть из рис. 2, а, для нашей системы полимер — наполнитель отчетливо идентифицируются рефлексы, принадлежащие как наполнителю ( $2\theta = 14,5$  и  $29^\circ$ ), так и полимеру ( $2\theta = 17,5$  и  $26^\circ$ ). При этом, если изделие закаливали, полимерный рефлекс ( $2\theta = 17,5^\circ$ ) имеет вид широкого гало (кривая 2). Если же изделие отжигали (кривая 3), при  $2\theta = 17,5^\circ$  появляется сравнительно узкий и интенсивный рефлекс.

Для композиции, содержащей 10 вес.% наполнителя, кривая рассеяния полимерной фазы достаточно интенсивна и позволяет провести количественное определение степени кристалличности.

Для расчета этой величины из общей кривой рассеяния композиции графически было вычленено рассеяние наполнителя. Вычитание проводили путем сопоставления рефлекса при  $2\theta = 14,5^\circ$  в композиции и в чистом наполнителе. Расчет показал, что степень кристалличности полимера в отожженном изделии на 20 % выше, чем в изделии, подвергнутом закалке. Следовательно, присутствие 10 вес.% наполнителя не препятствует кристаллизации полимера при термическом отжиге, в композиции степень кристалличности при отжиге повышается приблизительно так же, как и без наполнителя.

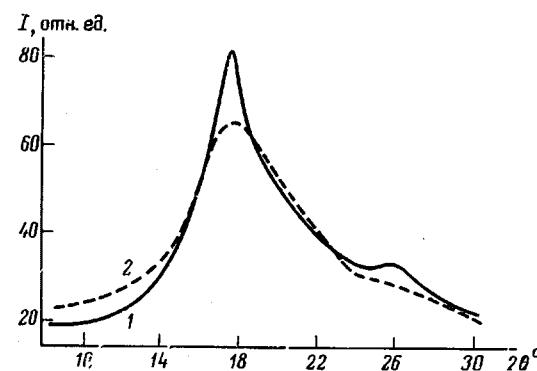


Рис. 1. Кривые распределения интенсивности рентгеновского рассеяния отожженного (1) и закаленного (2) образцов поликарбоната (кривые приведены по площадям)

При анализе дифрактограмм закаленных изделий (кривые 2 рис. 1 и 2) можно отметить изменение характера кривой рентгеновского рассеяния аморфного полимера в присутствии наполнителя. Это изменение сказывается в том, что в наполненных композициях происходит как бы уширение, или сглаживание аморфного гало.

Известно, что первый аморфный максимум характеризует средние расстояния между макромолекулами в аморфных областях. Уширение гало показывает, что в наполненных композициях дисперсия расстояний между

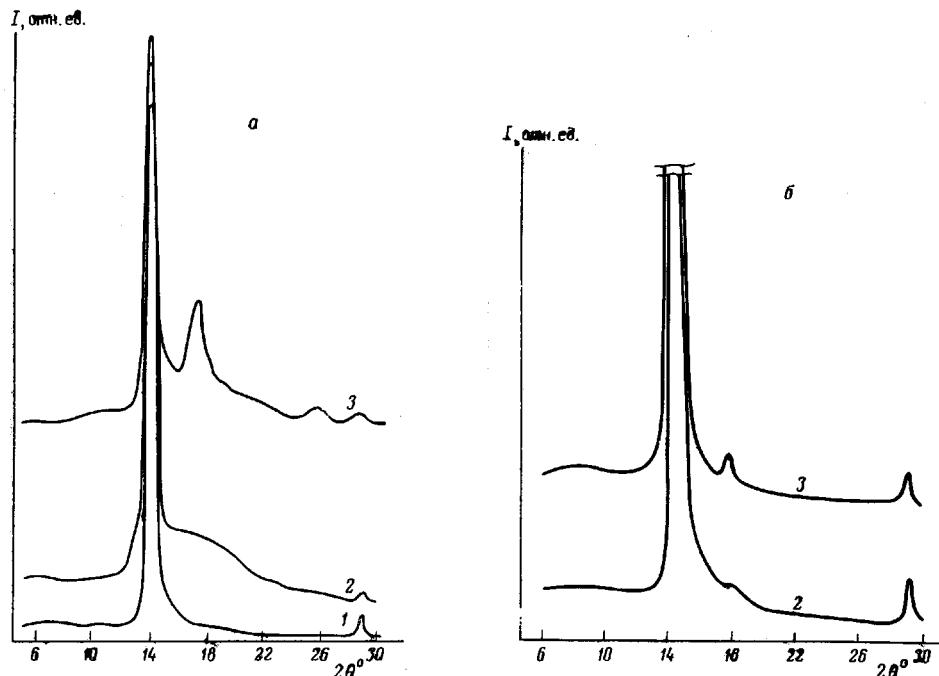


Рис. 2. Дифрактограммы наполнителя  $\text{MoS}_2$  (1), закаленного (2) и отожженного (3) образцов наполненного поликарбоната с содержанием 10 (а) и 75 вес.%  $\text{MoS}_2$  (б)

цепями больше, чем в чистом аморфном образце. Очевидно, в процессе создания композиции частицы наполнителя проникают в аморфные области, что и вызывает большой разброс межмолекулярных расстояний.

При съемке композиций с содержанием наполнителя 10—75 вес.% интенсивность рассеяния полимерной фазы на дифрактограммах падает по мере увеличения содержания  $\text{MoS}_2$ .

При этом так же, как и в случае 10 вес.% композиции, кривые рентгеновского рассеяния закаленных и отожженных образцов отличаются друг от друга. При закалке в области  $2\theta = 17,5^\circ$  наблюдается широкое аморфное гало, которое становится малоразличимым при содержании наполнителя 60—65%. При отжиге на дифрактограммах всех исследованных композиций при  $2\theta = 17,5^\circ$  появляется отчетливый относительно узкий рефлекс, свидетельствующий о кристаллизации связующего. На рис. 2, б показаны в качестве примера кривые рентгеновского рассеяния образцов закаленного и отожженного наполненного поликарбоната, содержащих 75 вес.% наполнителя.

Малая интенсивность полимерных рефлексов при высоком наполнении не позволяет с достаточной точностью провести количественную оценку степени кристалличности связующего. Однако качественное сравнение кривых рентгеновского рассеяния отожженных и закаленных образцов позволяет с уверенностью утверждать, что и в высоконаполненных системах при закалке и отжиге также происходит аморфизация и соответственно кристаллизация полимерного связующего.

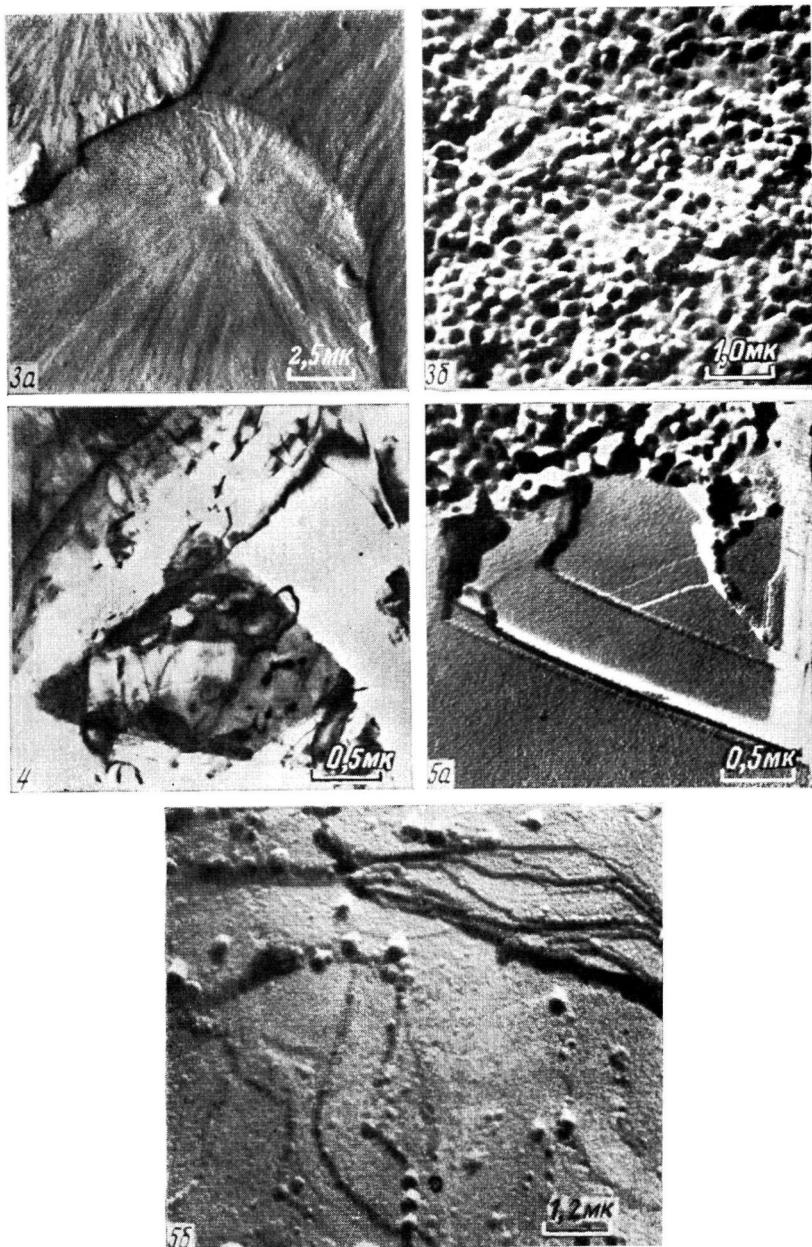


Рис. 3. Электронная микрофотография аморфизованного (закаленного)  
(а) и отожженного поликарбоната (б)

Рис. 4. Электронная микрофотография кристаллов дисульфида молибдена

Рис. 5. Электронные микрофотографии поверхности скола наполненного  
отожженного поликарбоната с малым (менее 20 вес.%) (а) и высоким  
содержанием дисульфида молибдена (более 70 вес.%) (б)

**Результаты электронно-микроскопических исследований.** Для электронно-микроскопических исследований был использован метод угольно-платиновых реплик со сколов запрессованных образцов. Скалывание производили под влиянием ударной нагрузки при охлаждении образцов в жидким азоте.

Недостатком метода скалывания является возможность появления артефактов, обусловленных процессами, сопровождающими разрушение материала — деформацией, развитием трещин и т. д. Этот факт мы учитывали при интерпретации электронных микрофотографий.

В зависимости от термической обработки образцов процесс скалывания их протекал по-разному. Так, образцы, подвергнутые закалке, обладая весьма высокой удельной ударной вязкостью (более  $100 \text{ кГ}\cdot\text{см} / \text{см}^2$ ), не только не разрушались при комнатной температуре, но и с трудом раскалывались при температуре жидкого азота. В результате отжига ударная прочность поликарбоната значительно понижалась (до  $10-15 \text{ кГ}\cdot\text{см}/\text{см}^2$ ), образцы становились хрупкими и легко раскалывались под влиянием ударной нагрузки, при этом заметную часть скола занимала зеркальная зона.

Как можно видеть из рис. 3, а, в этом случае процессы, сопровождающие разрушение материала, оказывают большое влияние на поверхность скола: отчетливо видны линии пересечения фронтов развивающихся трещин (гиперболы), а также ориентационная деформация материала. Особенно четко эта картина проявляется на шероховатой зоне скола. Очевидно, остаточная деформация материала в результате скалывания столь велика, что не позволяет делать какие-либо определенные выводы о его первоначальной структуре.

Из рис. 3, б видно, что на поверхности скола в случае отожженного образца не наблюдается линий развития трещин в виде гипербол, нет также признаков ориентации материала. Структура поверхности представляется зернистой, с образованиями диаметром 400—600 Å. Мы полагаем, что в случае кристаллизованных хрупких образцов артефакты при сколе играют меньшую роль, и наблюдаемые на микрофотографиях структуры представляют собой надмолекулярные образования полимера. В ряде случаев удается наблюдать внутреннюю структуру зерен — образования в виде ламелей.

Поскольку скалывание закаленных образцов поликарбоната приводит к значительным артефактам, электронно-микроскопические данные о наполненных композициях мы будем обсуждать лишь на примере отожженных образцов. В этом случае на микрофотографиях легко идентифицировать как полимерные образования, так и частицы наполнителя. Последние представляют собой пластинчатые кристаллы, которые часто извлекаются на материал реплики с поверхности скола и облегчают распознавания отпечатков. Электронная микрофотография кристаллов наполнителя приведена на рис. 4.

При содержании наполнителя 10—15 вес. % разрушение материала происходит как по полимерной пленке, так и по границе полимер — наполнитель. На микрофотографиях наблюдаются обширные участки полимерных образований, а также частицы наполнителя. Иллюстрацией такого скола может служить рис. 5, а. По мере увеличения содержания наполнителя разрушение приобретает все более адгезионный характер. При содержании наполнителя более 50 вес. % на поверхности скола наблюдается большое количество частиц наполнителя. Стыки частиц часто разделены между собой цепочками полимерных образований. По-видимому, эти цепочки представляют собой тончайшие полимерные пленки, осуществляющие сплечение между кристаллами наполнителя. Наименьшая толщина этих пленок может быть оценена размером порядка 400—600 Å в соответствии с диаметром надмолекулярных образований (рис. 5, б). Следует отметить, что даже при высоком наполнении толщина полимерных прослоек между частицами наполнителя в некоторых случаях достигает нескольких микрон.

## **Выводы**

1. Методом рентгеновской дифракции и электронной микроскопии изучена структура наполненной полимерной системы, состоящей из связующего поликарбоната на основе 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана и наполнителя дисульфида молибдена.

2. Показано, что дисульфид молибдена не препятствует кристаллизации поликарбоната в системе. Найдено, что и при высоком содержании наполнителя можно регулировать структурную упорядоченность связующего с целью изменения физико-механических свойств материала.

Институт элементоорганических соединений  
АН СССР

Поступила в редакцию  
24 II 1971

## **ЛИТЕРАТУРА**

1. G. Kamf, Kolloid-Z., 172, 50, 1960.
2. P. U. Hermans, Weidinger, Makromolek. Chem., 64, 135, 1963.

## **STRUCTURE STUDY OF FILLED POLYCARBONATE**

*V. V. Korshak, T. M. Babchinitser, D. Ya. Tsvankin, I. A. Gribova,  
A. N. Chumaevskaya, D. I. Gventsadze*

### **Summary**

The structure of 2,2-di-(4-hydroxyphenyl) propane-based polycarbonate filled with molybdenum disulfide has been studied by x-ray diffraction analysis and electron microscopy in a wide loading range. It is shown that structural ordering of the polymeric binder in the formed article can be controlled by annealing and quenching.