

## ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОВОГО СТАРЕНИЯ ПОЛИКАРБОНАТА МЕТОДОМ ПАРАМАГНИТНОГО ЗОНДА

*Н. Н. Павлов, А. М. Вассерман, В. А. Саде*

Свойства полимеров изменяются со временем под воздействием температуры, влажности воздуха, солнечной радиации и других факторов [1, 2]. Это сдерживает применение полимеров и заставляет изучать процессы их старения.

Настоящая работа посвящена исследованию изменения структуры поликарбоната на основе бисфенола А при длительном воздействии повышенных температур.

Поликарбонат достаточно устойчив к термическому окислению при температурах до 140° [3]. В то же время нагревание полимера в интервале

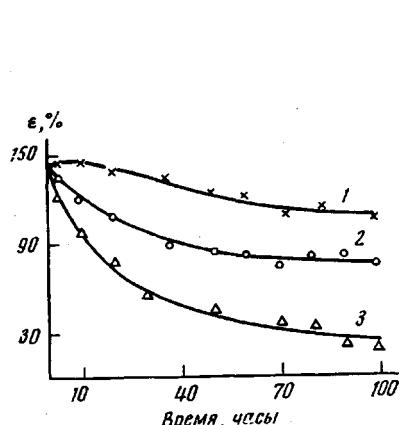


Рис. 1. Зависимость изменения относительного удлинения при разрыве г поликарбоната от времени теплового старения при 100 (1), 120 (2) и 140° (3)

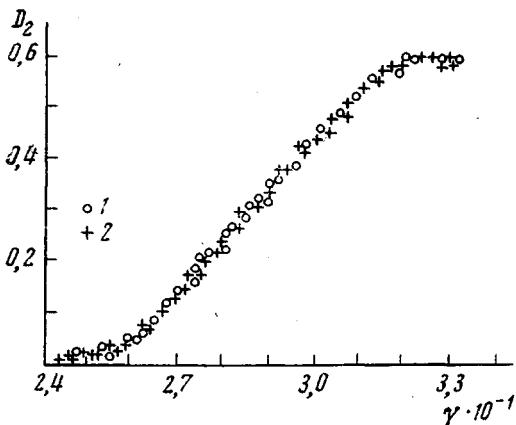


Рис. 2. Кривые турбидиметрического титрования для исходного (1) и прогретого при 140° в течение 480 час. образцов поликарбоната (2); D — оптическая плотность, γ — объемная доля осадителя

температур 100—130° сопровождается изменением его физико-механических свойств [4].

При исследовании отжига поликарбоната и связанного с этим изменения сопротивлению удару установлено, что процесс отжига при температурах выше 80° вызывает некоторую внутреннюю перегрупировка в материале, отражающуюся на проявлении вынужденно-эластической деформации [5].

Можно было предположить, что в процессе теплового старения также происходит перестройка структуры материала, не связанная с термоокислительной и термической деструкцией. Приведенные на рис. 1 данные указывают на то, что пленка поликарбоната (толщина 18—20 мкм), прогретая при 100—140° в течение 100 час., резко теряет способность к деформированию при растяжении. Наблюдаемое изменение свойств, однако, не сопровождается какими-либо термоокислительными процессами. Так, средневязкостная молекулярная масса исходного образца и образцов, подвергнутых старению при 100—140° в течение 480 час., практически одинакова и равна 30 000. Процесс теплового старения сопровождается неизменным значением ММР (рис. 2). Кроме того, при растворении такой пленки в метиленхлориде и приготовлении нового образца деформационные свойства его, потерянные при старении, практически полностью восстанавливаются.

Для выяснения изменения структуры поликарбоната при тепловом старении нами использован метод парамагнитного зонда, основанный на исследовании вращательной диффузии стабильных радикалов, введенных в полимерную систему [6]. Время корреляции  $\tau_c$  радикала-зонда, определенное из спектров ЭПР, является характеристикой интенсивности молекулярных движений полимерной матрицы [7]. Нитроксильный радикал — 2,2,6,6-тетраметилпиперидин-1-оксил — вводили в полимерную пленку на стадии ее формирования из раствора в метиленхлориде. Специальными опытами было установлено, что радикал не влияет на процесс теплового старения и его концентрация не изменяется при старении в указанном интервале температур. Одновременно с «аморфной» пленкой, сформированной из раствора в метиленхлориде и имеющей плотность  $1,1916 \text{ г}/\text{см}^3$ , были получены «кристаллические» образцы с плотностью  $1,1956$ ,  $1,2063$  и  $1,2211 \text{ г}/\text{см}^3$ . В табл. 1 приведены физико-механические свойства пленок, а также значения  $\tau_c$  для образцов, отличающихся степенью кристалличности.

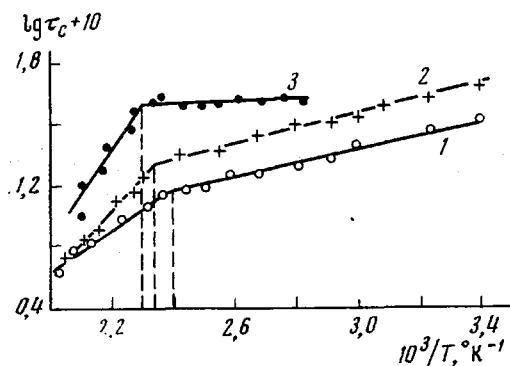


Рис. 3. Температурная зависимость времени корреляции для исходного (1), прогретого при  $140^\circ$  в течение 80 час. (2) и кристаллического образцов поликарбоната (3)

сти приводит к росту времени корреляции, обусловленному уменьшением молекулярной подвижности в аморфной фазе полимера. Увеличение степени кристалличности сопровождается также уменьшением относительного удлинения при разрыве и ростом напряжения предела текучести. Однако корреляция между степенью кристалличности и разрушающим напряжением не наблюдается.

Из табл. 1 следует, что увеличение степени кристалличности

Таблица 1

Физико-механические свойства поликарбоната с различной степенью кристалличности

Условная степень кристалличности (по рентгену)	Плотность *, $\text{г}/\text{см}^3$	Напряжение, $\text{кГ}/\text{см}^2$		Относительное удлинение, %	$\frac{\tau_{\text{кр}}}{\tau_{\text{ам}}}$
		при пределе текучести	разрушающее		
0	1,1916	480	585	140	1,0
15,7	1,1956	515	510	68	1,34
21,2	1,2063	605	430	26	1,79
30,6	1,2211	—	495	2—5	3,01

\* Определена методом градиентных труб.

\*\*  $\frac{\tau_{\text{кр}}}{\tau_{\text{ам}}}$  — отношение времени корреляции для кристаллической и аморфной пленок (определенено при  $100^\circ$ ).

Из рис. 3 видно, что наибольшее значение  $\tau_c$  наблюдается для кристаллического образца, прогретый занимает промежуточное положение, для исходного  $\tau_c$  минимально. При температурах выше температуры стекловаления  $T_c$  различия  $\tau_c$  для исходного образца и образца, подвергнутого старению, нивелируются с повышением температуры. Если образец, предварительно подвергнутый старению при  $140^\circ$  в течение 80 час (кривая 2, рис. 3), нагреть в резонаторе ЭПР-спектрометра до  $210—220^\circ$  и затем снять температурную зависимость  $\tau_c$ , то полученная кривая полностью совпадает с кривой для исходного образца (кривая 1, рис. 3). Это подтверждает обратимость изменений структуры, которые происходят при тепловом

старении в интервале температур 100—140°. Тепловое старение кристаллической пленки (плотность 1,2211 г/см<sup>3</sup>) при различных температурах и временах экспонирования не приводит к заметному изменению  $\tau_c$ . Это указывает на то, что в кристаллическом полимере в процессе теплового старения не происходит каких-либо структурных изменений.

На зависимости логарифма времени корреляции от обратной температуры наблюдается четко выраженный перегиб, который может быть интерпретирован как переход из стеклообразного в высокоэластическое состояние [8].

Таблица 2  
Сравнение значений  $T_c$  поликарбоната, определенных различными методами

Образец	$T_c$ (°C), определенная	
	из температурной зависимости $\tau_c$	из термомеханических кривых
Исходный аморфный	145	149 (140—149) [9]
Кристаллический	164	162
После старения при 140° 80 час.	154	157

Определенная таким образом  $T_c$  удовлетворительно совпадает с  $T_c$ , полученной из термомеханических данных (табл. 2)

Из табл. 2 следует, что в процессе теплового старения возрастает  $T_c$  полимера. Для прогнозирования стабильности свойств полимера при старении необходимо определить энергию активации процесса, приводящего к изменению эксплуатационных свойств. Таким процессом является процесс перестройки молекулярной структуры.

Энергия активации процесса молекулярной перегруппировки, определенная из опытов по тепловому старению при 100—140° по температурной зависимости времени, в течение которого наблюдается одинаковое изменение  $\tau_c$ , равна 13 ккал/моль.

Таким образом, результаты настоящей работы показывают, что наблюданное в процессе теплового старения поликарбоната изменение свойств полимера вызвано образованием более «жесткой» структуры. Кристаллическое состояние является предельным. Оно характеризуется максимальным временем корреляции, минимальной молекулярной подвижностью, высокой  $T_c$ , минимальным относительным удлинением при разрыве, максимальным напряжением при пределе текучести.

Образцы, подвергнутые старению при температурах ниже  $T_c$ , занимают промежуточное положение между аморфным и кристаллическим состоянием, причем, повышение температуры старения или увеличение продолжительности приводит к появлению свойств, близких к свойствам кристаллического полимера.

Институт химической физики АН СССР  
Научно-исследовательский институт  
пластических масс

Поступила в редакцию  
18 IV 1975

#### ЛИТЕРАТУРА

1. A. Davis, J. Golden, J. Macromolec. Sci., C3, 49, 1969.
2. Б. М. Коварская, Пласт. массы, 1962, № 10, 12.
3. P. Kellecher, J. Appl. Polymer Sci., 10, 863, 1966.
4. Г. Шнелл, Химия и физика поликарбонатов, «Химия», 1967.
5. G. Allen, D. Morley, J. Mater. Sci., 8, 1449, 1973.
6. А. Л. Бучаченко, А. Л. Коварский, А. М. Вассерман, Сб. Успехи физики и химии полимеров, «Химия», 1973, стр. 33.
7. А. Л. Коварский, С. М. Аркина, А. М. Вассерман, Высокомолек. соед., B12, 27, 1970.
8. S. C. Gross, J. Polymer Sci., 9, A-1, 3327, 1971.
9. Поликарбонат в машиностроении, под ред. В. Н. Кестельмана, «Машиностроение», 1971.