

По-видимому, существует большая вероятность того, что первичные радикалы, образующиеся вблизи поверхности ТР, будут прежде всего реагировать не с молекулами мономера, находящимися в объеме, а с активированными молекулами мономера, адсорбированными на поверхности катализатора.

Протекание реакции роста вблизи каталитической поверхности автоматически предполагает аномально высокие локальные концентрации радикалов в зоне реакции. Концентрация радикалов в единице объема реакционной зоны не зависит от объема этой зоны, однако общая скорость реакции обрыва, естественно, должна быть пропорциональна доле объема, приходящегося на зону реакции, т. е. содержанию ТР.

При малых содержаниях ТР, когда скорости полимеризации вблизи каталитической поверхности и в объеме соизмеримы, выражение для параметра $k_p/k_o^{1/2}$ можно записать следующим образом:

$$\frac{k_{p1}}{k_o^{1/2}} = \frac{k_p + k_p'[\text{TP}]}{(k_o + k_o'[\text{TP}])^{1/2}} \quad (3)$$

Нетрудно увидеть, что при определенных соотношениях между k_p и k_p' , k_o и k_o' зависимость $k_{p1}/k_o^{1/2}$ от содержания ТР будет выражаться кривой с минимумом, которому соответствует следующее содержание ТР:

$$[\text{TP}]_{\min} = (k_p k_o' - 2k_p' k_o) / k_p k_o \quad (4)$$

Интересно отметить, что молекулярные массы ПММА практически не зависят от содержания ТР в системе, что является дополнительным подтверждением одновременного влияния каталитической поверхности на реакции инициирования, роста и обрыва. В соответствии с полученными данными скорость полимеризации в присутствии ТР можно представить уравнением

$$w_1 = \frac{(k_i + k_i'[\text{TP}])^{1/2}(k_p + k_p'[\text{TP}])[M]^2}{(k_o + k_o'[\text{TP}])^{1/2}} \quad (5)$$

В отсутствие ТР уравнение (5) трансформируется в обычное уравнение для некатализированного процесса.

Московский институт
тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию
22 IX 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, А. П. Фирсов, В. В. Яркина, Высокомолек. соед., *Б10*, 724, 1968.
2. А. А. Берлин, Химия и химич. технол., *17*, 1979, 1974.
3. А. А. Берлин, А. И. Каданцева, А. А. Иванов, Г. К. Горячева, Н. И. Воробьева, Докл. АН СССР, *228*, 1364, 1976.
4. А. А. Берлин, Н. И. Воробьева, А. А. Иванов, А. И. Каданцева, Химия и химич. технол., *20*, 903, 1977.
5. Г. П. Гладышев, Полимеризация винильных мономеров. Алма-Ата, 1964, стр. 174.
6. С. Н. Bathford, H. J. S. Dewar, Proc. Roy. Soc., *A197*, 356, 1949.
7. Х. С. Багдасарьян, Теория радикальной полимеризации, «Наука», 1966, стр. 206.

УДК 541.64:547.565

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОВОГО СТАРЕНИЯ ПОЛИКАРБОНАТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЦИКЛИЧЕСКИХ ДИФЕНОЛОВ

*Павлов Н. Н., Смирнова О. В., Садэ В. А.,
Батенина Г. С., Гладышев В. М.*

Поликарбонаты (ПК) на основе полициклических дифенолов обладают комплексом ценных физико-механических свойств [1—3]. Исследование длительного влияния повышенных температур — одного из наиболее рас-

пространенных внешних факторов при эксплуатации изделий из поликарбонатных материалов — является важной практической задачей.

Для изучения процессов теплового старения были взяты ПК на основе 5,5-ди-(4-оксифенил)-4,7-метаногексагидроиндана (ПК-2), 5,5-ди-(4-окси-3-метилфенил)-4,7-метаногексагидроиндана (ПК-3), синтезированные по методикам, приведенным в работах [2, 3], а также ПК на основе 2,2-ди-(4-оксифенил)пропана (ПК-1) (промышленные образцы марки «дифлон»).

Из указанных полимеров были получены пленки методом полива из раствора полимера в метиленхлориде. Концентрацию растворов подбирали таким образом, чтобы в результате однократного полива получалась пленка толщиной 25–30 мкм. Пленки доводили до постоянного веса сушкой в вакууме (остаточное давление 5 тор) при 50°. Наличие остаточного растворителя контролировали по ИК-спектрам. Полученные пленки разрезали на полоски шириной 10 мм и длиной 40 мм, которые использовали для определения физико-механических свойств при растяжении. В таблице приведена характеристика исследованных полимеров в исходном состоянии в сравнении с ПК-1.

Тепловое старение проводили в воздушном термостате в диапазоне температур 100–200°. Температуры старения для каждого полимера выбирали таким образом, чтобы максимальная не превышала температуру стеклования исследуемого полимера. В процессе старения отбирали образцы для промежуточного определения изменения физико-механических и других свойств.

Свойства исследованных полимеров в исходном состоянии

| Полимер | T_c , °C | d , g/cm^3 | $[\eta]$, dL/g | σ_p , kG/cm^2 | σ_t , kG/cm^2 | ε , % |
|---------|------------|------------------------------|--------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|-------------------|
| ПК-1 | 149 | 1,195 | 1,28 | 480 | 680 | 110 |
| ПК-2 | 273 | 1,185 | 1,38 | 600 | 590 | 20 |
| ПК-3 | 233 | 1,161 | 0,68 | 705 | — | 10 |

Поликарбонаты на основе полициклических бисфенолов (ПК-2 и ПК-3) отличаются от поликарбоната на основе бисфенола А (ПК-1) более высокими значениями температур стеклования, меньшей плотностью сформированной пленки, имеют в 5–10 раз меньшую величину относительного удлинения при разрыве и более высокие величины разрушающих напряжений. Отсутствие в цепи ПК-2 и ПК-3 изопропиленовой группировки и наличие норборнанового цикла ограничивает подвижность

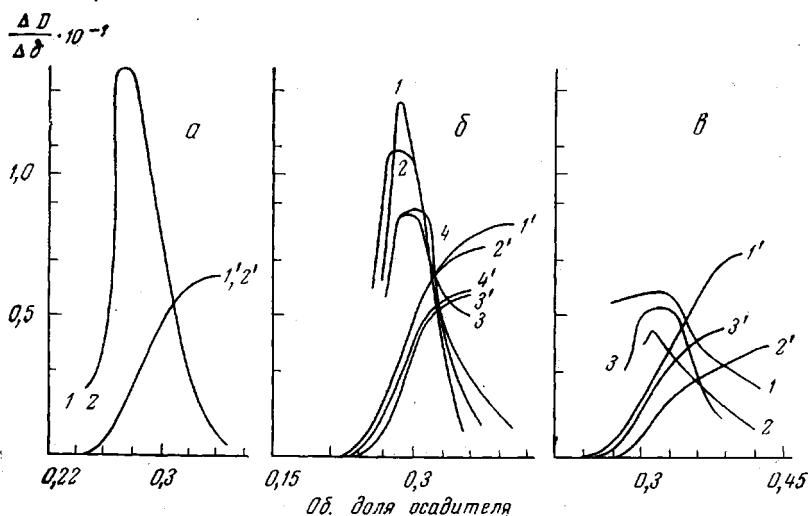


Рис. 1. Влияние температуры и продолжительности теплового старения ПК-1 (a), ПК-2 (b), ПК-3 (c) на их ММР, определенное методом турбидиметрического титрования:

1, 1' — до старения; 2, 2' — 240 час. при 140°; 3, 3' — 240 час. (ПК-2) и 120 час. (ПК-3) при 160°; 4, 4' — 24 часа при 200°

молекулярных цепей полимера, а также влияет на уровень развития релаксационных процессов при деформировании образцов. Это является основной причиной более высоких значений T_c и низких значений относительной деформации при разрыве по сравнению с ПК-1.

Тепловая обработка образцов ПК-1, ПК-2 и ПК-3 при температурах 140 и 160° в течение 240 час. практически не оказывает влияния на молекулярно-массовое распределение (ММР) (рис. 1), однако заметно отражается на их физико-механических свойствах (рис. 2). При исследовании влияния теплового старения при температурах ниже T_c на изменение физико-механических свойств ПК-1 было показано [4], что наблюдаемое изменение механических показателей обусловлено уровнем молекулярной подвижности, связанный в основном с изменением надмолекулярной организации полимерной матрицы. На наличие молекулярных движений цепей полимера при температурах ниже стеклования ПК-1 указывалось в ряде исследований [5, 6]. Было высказано предположение о кооперативном механизме движения полимерных цепей, в котором превалирующую роль играет вращение вокруг четвертичного атома углерода изопропилиденовой группировки. Следствием этого является возможность изменения структуры полимера при температурах ниже стеклования. Можно было ожидать, что в поликарбонатах на основе полициклических бисфенолов, в которых нет четвертичного атома С, молекулярные движения при температурах ниже стеклования значительно затруднены. Следовательно, изменение физико-механических свойств после теплового старения, обусловленное в случае ПК-1 наличием молекулярных движений при температурах ниже стеклования в поликарбонатах на основе полициклических бисфенолов, будет выражено в значительно меньшей степени.

Приведенные на рис. 2 результаты указывают на то, что физико-механические свойства ПК-2 и ПК-3 изменяются в процессе теплового старения при температурах, значительно меньших температур стеклования этих полимеров. Однако уровень наблюдаемых изменений механических свойств при старении ПК-2 и ПК-3 значительно меньше, чем в случае ПК-1, что подтверждает высказанное предположение.

Наиболее существенные изменения отмечаются в величинах относительной деформации. Последняя уменьшается на 65—70% для образцов ПК-2 и на 45—50% для образцов ПК-3 (рис. 2, б) в течение 240 час. экспозиции. За это же время относительное удлинение образцов ПК-1 после теплового старения при 140° понизилось на 85%. Одновременно с уменьшением относительного удлинения значение разрушающего напряжения при растяжении увеличивается ~ до 50% (рис. 2, а).

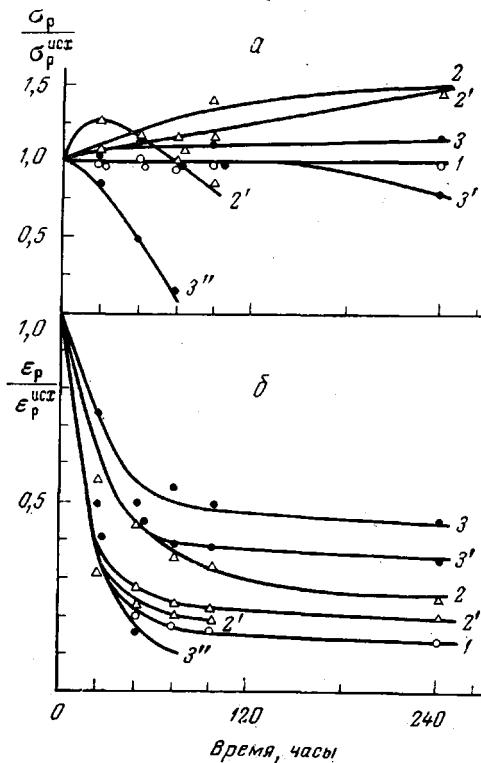


Рис. 2. Изменение разрушающего напряжения (а) и относительного удлинения (б) при растяжении в процессе теплового старения при температурах:

1—3 — 140° для ПК-1 (1); ПК-2 (2) и ПК-3 (3);
2'—3' — 160° для ПК-2 (2') и ПК-3 (3'); 2''—
3'' — 200°; для ПК-2 (2'') и ПК-3 (3'')

Наблюдаемые изменения физико-механических свойств при тепловом старении в диапазоне температур до 160° не могут быть обусловлены деструкцией или структурированием, так как кривые ММР и величины характеристической вязкости до и после старения практически совпадают. Следовательно, уменьшение относительной деформации при разрыве образцов ПК-2 и ПК-3 может быть отнесено за счет релаксационных процессов, которые протекают при температурах, ниже температуры стеклования этих полимеров. Вследствие релаксации, обусловленной определенными видами молекулярных движений, в поликарбонатах ПК-2 и ПК-3 при тепловом старении образуются структуры, отличающиеся по своему строению от сформированных в исходных пленках. Структура исходных пленок ПК-2 и ПК-3 далека от равновесного состояния в силу быстрого удаления легколетучего растворителя, малой подвижности макромолекул при комнатной температуре, наличия подложки и др. Достаточно длительное выдерживание при повышенных температурах способствует переходу полимера в новое квазиравновесное состояние, что и сопровождается изменением механических свойств.

Рассматривая уровни изменения механических свойств исследованных полимеров, можно видеть, что наиболее глубокие изменения произошли в образцах ПК-1; в ПК-3 изменения минимальны. Полученные результаты указывают на то, что в поликарбонатах на основе полициклических бисфенолов при температурах ниже стеклования осуществляются определенные виды молекулярных движений, несмотря на отсутствие четвертичного С-атома. Введение в орто-положение бензольного ядра по отношению к карбонатной связи радикала CH₃ (ПК-3) сказывается на характере молекулярных движений, о чем можно судить по изменению относительного удлинения при разрыве.

Из изложенного следует, что до температур 160° ПК-2 и ПК-3, не подвергаясь окислению, изменяют свои механические свойства вследствие протекания релаксационных процессов, обусловленных существованием определенных видов молекулярных движений. Повышение температуры теплового старения этих пленок до 200° приводит к началу термического окисления, на что указывает изменение формы кривой ММР, понижение характеристической вязкости и резкое падение механических свойств этих полимеров.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
23 IX 1977

ЛИТЕРАТУРА

1. В. М. Гладышев, О. В. Смирнов, С. И. Максимов, Тезисы докл. Республикаской научной конференции по химии и физике полимеров, Нальчик, КБГУ, 1973.
2. В. М. Гладышев, О. В. Смирнова, С. И. Максимов, Труды МХТИ им. Д. И. Менделеева, 1974, вып. 80, 92.
3. В. М. Гладышев, О. В. Смирнова, В. В. Коршак, С. И. Максимов, Тезисы докл. Республикаской конференции по физико-химии полимеров, Нальчик, КБГУ, 1975.
4. М. Н. Магазинова, Б. Н. Кестельман, А. А. Курицына, М. С. Акугин, Механика полимеров, 1969, 347.
5. J. V. Yannes, A. G. Kunn, J. Polymer Sci., B9, № 8, 1971.
6. Н. Н. Павлов, Н. С. Вассерман, В. А. Садэ, Высокомолек. соед., B18, 117, 1976.
7. Г. Л. Слонимский, А. А. Аскадский, В. И. Павлов, Механика полимеров, 1966, 738.