

УДК 541.64 : 539.2

**СТРУКТУРНО-ФИЗИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ РАСПЛАВОВ
ПОЛИКАРБОНАТА С ДОБАВКАМИ МОДИФИКАТОРОВ**

*Гаврилов Л. Е., Михеев Ю. А., Топтыгин Д. Я.,
Акутин М. С.*

Исследовано влияние добавок (5—10% олигоэфиракрилатов, бензофенона, азобензола, стильбена, а также 0,3% воды) на величину эффективной вязкости η_{eff} расплава поликарбоната в интервале температур 220—240°. Установлено, что все указанные добавки понижают значение η_{eff} и приводят к сложному характеру ее температурно-временной зависимости. Показано, что уменьшение η_{eff} и ее кинетический характер не связаны с химическими процессами, протекающими в расплаве, а обусловлены модифицирующим действием добавок. Методом спектротурбидиметрии растворов, содержащих олигоэфиракрилаты, доказана гетерогенность модифицированных материалов и определены средние размеры частиц модификатора в поликарбонате.

Известно, что некоторые низкомолекулярные и полимерные соединения способны значительно понижать вязкость расплавов кристаллических полимеров. Это явление обусловлено гетерогенной структурой таких расплавов и перемещением в них крупных надмолекулярных агрегатов, по отношению к которым добавляемое вещество является структурным пластификатором [1—4]. В случае значительных масштабов таких эффектов говорят о легировании полимеров [2].

Подобное явление наблюдалось нами на расплавах поликарбоната (ПК) с добавками низкомолекулярных и олигомерных соединений. Характерно, что получаемые материалы способны сохранять оптическую прозрачность исходного ПК, так что их гетерогенность не обнаруживается и требует специального доказательства.

Целью данной работы и было выявление микрогетерогенного строения расплавов и материалов модифицированного ПК. В работе наряду с эффектом понижения вязкости изучали способность расплавов ПК кристаллизоваться, поскольку гетерогенность расплавов с модификаторами проявляется также и в ускорении процесса кристаллизации. При этом, согласно работе [5], стимулированное образование зародышей кристаллизации имеет место независимо от агрегатного состояния частиц добавки.

В работе изучали характер течения расплавов ПК без добавок и с добавками модификаторов в условиях одинакового температурно-временного воздействия на поршневом вискозиметре типа ИИРТ [6] со стеклянным капилляром ($d=2,0 \text{ мм}$) при условии раздельного регулирования температуры цилиндра ($d=10,0 \text{ мм}$) и измерительного капилляра. Во всех опытах до начала измерений температуру капилляра задавали на 10° ниже температуры цилиндра. В этих опытах в расплаве, выдержанном длительное время при заданной температуре, перед резким охлаждением на воздухе имела место кратковременная температурная релаксация в капилляре. Вследствие этого в капилляре в определенном температурном интервале ($T < 230^\circ$) создавалась потенциальная возможность для кристаллизации.

Эффективную вязкость расплавов η_{eff} определяли по наклону экспериментальных прямолинейных зависимостей напряжения сдвига τ от скорости сдвига $\dot{\gamma}$ в диапазоне значений τ ($1-5 \cdot 10^4 \text{ н/м}^2$) и $\dot{\gamma}$ ($0,1-7,0 \text{ с}^{-1}$). Скорость сдвига находили по величине расхода материала, вытекшего через капилляр. Величину τ рассчитывали с учетом потери давления на входе в капилляр. Полученные значения эффективной

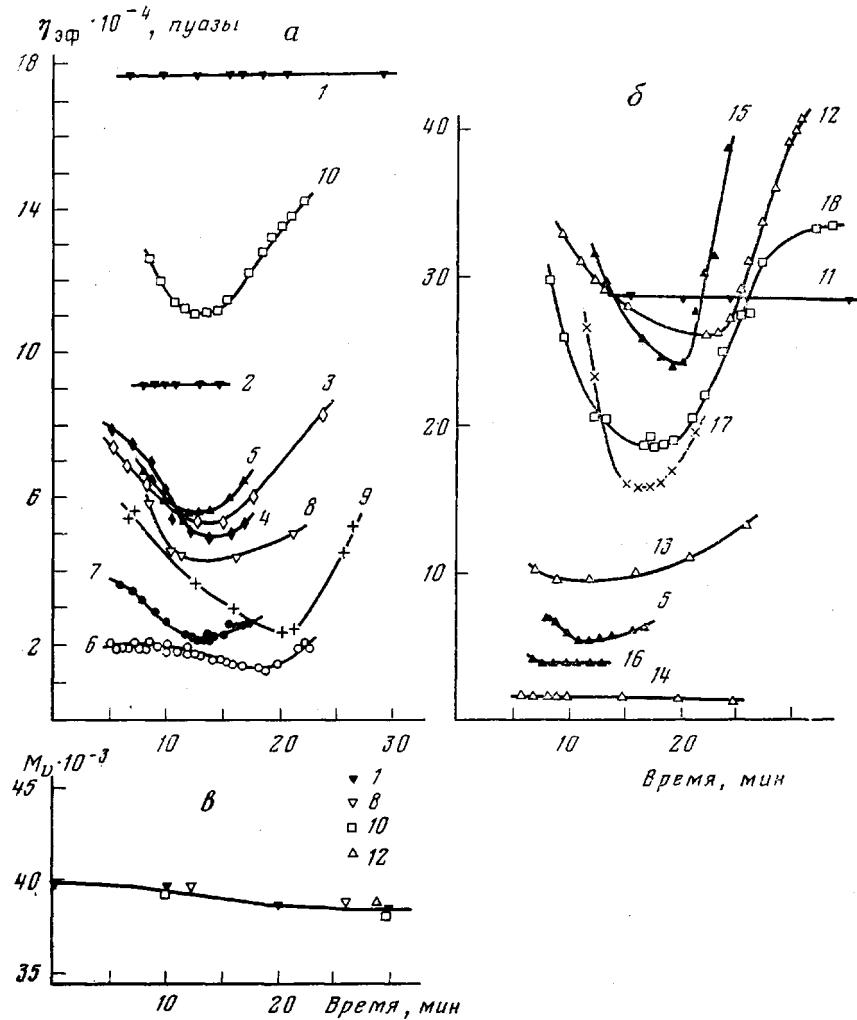


Рис. 1. Изменение эффективной вязкости расплавов (а, б) и молекулярной массы ПК (в) в зависимости от времени прогревания:

1, 2, 11 — исходный ПК; 3—8, 12—16 — с 5% модификатора (МГФ-1 (3), ПМГФ-1 (4), ПМГФ-9 (5, 15, 16), ТГМ-3 (6), ПТГМ-3 (7), бензофенон (8, 12—14)); 9, 17 — с 10% модификатора (ПМГФ-9 (17), азобензол (9)); 10, 18 — с 0,3% воды. Температура: 1 — 236; 2 — 248; 3, 4, 6, 7 — 237; 5 — 232; 8 — 233; 9 — 223; 10, 16 — 238; 11 — 227; 12 — 221; 13 — 225; 14 — 240; 15, 17 — 226; 18 — 230°

вязкости соответствуют только условиям данных опытов и не имеют абсолютного значения.

Использовали порошкообразный нестабилизированный ПК («дифлон») с \bar{M}_w 40 000, содержащий до 0,3% влаги. Воду из полимера удаляли высушиванием в вакууме при 110° до постоянного веса. В качестве добавок вводили бис-(метакрилат-этиленгликоль)фталат МГФ-1, бис-(метакрилаттриэтиленгликоль)фталат МГФ-9, триэтиленгликольдиметакрилат ТГМ-3, бензофенон марки ч. с т. пл. 47°, азобензол марки ч. с т. пл. 68°, стильбен спиртоспиртовый с т. пл. 124°. Бензофенон, азобензол и стильбен использовали без дополнительной очистки.

Исходные стабилизированные олигоэфиракрилаты, имеющие темную окраску, непосредственно перед использованием пропускали через слой прокаленной окиси алюминия до полной прозрачности к видимому свету.

Бинарные смеси полимера и добавок готовили длительным растиранием в ступке. С помощью олигоэфиракрилатов удалось выявить микрогетерогенность оптически прозрачных композиций путем выделения заполимеризованных коллоидных частиц. Полимеризацию проводили двумя способами: при подогревании смеси в присутствии 0,5—1,0% дикумилпероксида и γ -облучением образцов, полученных из расплава, на установке РХМ- γ -20 с источником ^{60}Co дозой 0,8 Mrad. Размеры коллоидных частиц определяли в соответствии с методикой [7] по спектрам мутности 3%-ных

метиленхлоридных растворов образцов. Оптическую плотность во всех случаях измеряли на спектрофотометре «Specord UV-Vis» причем твердые образцы распределяли в пластины толщиной 500 мкм в условиях кратковременного прогревания (не более 1 мин) до температуры, при которой измеряли вязкость их расплавов.

Молекулярную массу образцов ПК с низкомолекулярными добавками определяли вискозиметрически в метиленхлоридных растворах по методике [8].

На рис. 1 а и б представлены типичные кривые изменения эффективной вязкости η_{eff} расплавов ПК без добавок (прямые 1, 2, 11) и бинарных смесей (кривые 3–10, 12–18) от времени изотермического прогревания в цилиндре вискозиметра. Измерения проводили через 5 мин после внесения смеси в предварительно прогретый вискозиметр. Этого времени оказалось достаточно для образования однородного оптически прозрачного расплава. Начиная с этого момента, вязкость расплава осущененного ПК без добавок не зависит от времени прогревания (рис. 1, прямые 1, 2, 11) и при температурах выше 227° изменяется в соответствии с уравнением Аррениуса (рис. 2). При этом кажущаяся энергия активации вязкого течения составляет 25,9 ккал/моль и совпадает с величиной, получаемой в обычных вариантах вискозиметрии расплавов [9].

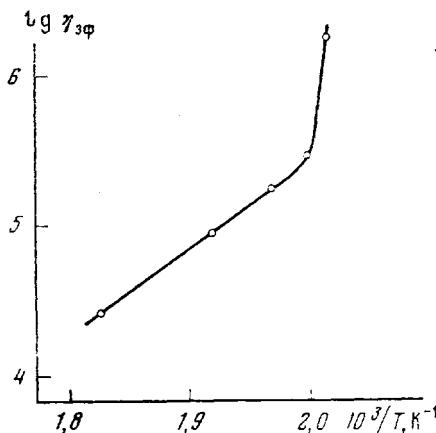


Рис. 2. Зависимость логарифма эффективной вязкости расплава исходного ПК от обратной температуры

вязкость расплава тоже постоянна во времени (рис. 1, прямые 14, 16), однако она значительно ниже, чем вязкость расплава исходного ПК (рис. 2) при этой же температуре. При содержании добавок 5 вес.% вязкость может уменьшаться в 10 и более раз, так что наблюдаемый эффект соответствует полученному ранее для ПП [1].

При пониженных температурах цилиндра вискозиметра наблюдается сложный характер изменения величины η_{eff} расплавов бинарных смесей в зависимости от времени и температуры. Так, в области 220–230° она сначала уменьшается в ходе прогревания (рис. 1, кривые 12, 15, 17, 18), а затем возрастает и может превысить в итоге значение вязкости расплава чистого ПК. С повышением температуры масштаб кинетического изменения вязкости уменьшается.

Понижение величины η_{eff} расплавов бинарных смесей в результате выдерживания их в цилиндре нельзя связывать с неполным плавлением смесей, поскольку опыты проводили в тех же условиях, при которых расплав чистого ПК сохранял постоянную вязкость и, кроме того, материал расплава с модификаторами сохранял оптическую прозрачность исходного ПК на всей кинетической стадии снижения вязкости.

При полимеризации олигоэфиракрилатов разложение дикумилпероксида завершается за доли минуты [10] заведомо до начала течения. Как будет показано далее, при этом образуется сетчатый высокодисперсный наполнитель, однако, несмотря на это, температурно-временной характер эффективной вязкости расплава соответствует случаю с добавками исходных олигоэфиракрилатов.

Из полученных данных следует, что при совершенно разной физико-химической природе вводимых соединений (олигоэфиракрилаты, сетчатые структуры на их основе, бензофенон, азобензол, стильбен и вода) качественный характер изменения величины η_{eff} один и тот же. Такое единство позволяет предположить, что за наблюдавшееся явление от-

ветственны не химические реакции деструкции и сшивания, а структурно-физические превращения. Действительно, измерения вязкости жидких растворов ПК показали, что явно выраженный кинетический характер эффективной вязкости расплавов с водой и бензофеноном (рис. 1, кривые 8, 10, 12, 18) сочетается с практически неизменной молекулярной массой ПК (рис. 1, в).

Таким образом, понижение вязкости и последующее ее возрастание в зависимости от времени прогревания следует объяснять только структурно-физическими превращениями. При этом если предполагать равномерное распределение молекул модификатора, то в случае 5%-ных смесей они были бы разделены слоем полимера с толщиной более 10 Å, и поскольку в системе отсутствует химическое взаимодействие, становится непонятной причина появления энергетических потенциалов, способствующих значительному понижению вязкости. Наблюдаемый эффект надо объяснить, по-видимому, с учетом микрогетерогенного строения расплава так же, как в работах [1, 2]. В отличие от молекулярно-сегментального течения расплава чистого ПК в случае смесей следует предполагать движение более крупных элементов надмолекулярных структур.

Такое предположение подтверждается кинетическим характером вязкости, наблюдаемым при пониженных температурах в тех условиях, когда вязкость расплава чистого ПК сохраняет постоянство во времени. Действительно, снижение величины η_{sp} в ходе теплового воздействия отражает скорее всего относительно медленную перестройку структурных элементов расплава.

Существенно, что в зависимости от температурных условий внутри капилляра вискозиметра, процесс структурной перестройки может либо остановиться на стадии формирования «равновесных» элементов, характерных для аморфного состояния (температура цилиндра выше 237°), либо перейти в стадию кристаллизации ($T < 237^\circ$), ответственную за последующее увеличение эффективной вязкости расплавов с модификаторами. Очевидно, что в последнем случае средняя температура капилляра соответствует области кристаллизации ($T < 230^\circ$) [11]. На таких стадиях температурного воздействия расплавы теряют оптическую прозрачность и приобретают характерную опалесценцию. В ходе дальнейшего прогревания мутность материала возрастает. Это обусловлено появлением очень мелких кристаллов, которые хотя и не видны под микроскопом МИН-8, но детектируются по хорошо выраженной способности деполяризовать свет. С помощью набора водно-глицериновых растворов различной плотности было установлено, что плотность мутных образцов выше, чем прозрачных, получаемых на стадии кинетического уменьшения вязкости.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что кристаллизация расплавов протекает качественно одинаково со всеми использованными модификаторами. При этом характерно, что она начинается лишь после подготовительной стадии структурно-физической перестройки, отсутствующей у расплава исходного осущенского ПК. Последний в тех же условиях температурно-временного воздействия не обнаруживает склонности к кристаллизации и сохраняет свою исходную вязкость и оптическую прозрачность.

Таким образом, процесс стимулированной кристаллизации также свидетельствует о формировании в расплаве (независимо от химической природы модификаторов) полимерных структур с достаточно упорядоченными сегментами макромолекул, которые легче кристаллизуются, чем молекулы ПК без добавок.

Представление о микрогетерогенной структуре прозрачных расплавов модифицированного ПК подтверждают результаты, полученные с олигоэфиракрилатами. Для этих систем удалось непосредственно определить средний размер заполимеризованных сетчатых частиц наполнителя методом спектротурбидиметрического анализа [7]. Оказалось, что

в условиях опытов не образуется нерастворимой трехмерной полимерной сетки, а полимеризация олигоэфиракрилатов, введенных в ПК, ограничивается стадией образования глобулярных структур и их агрегатов (так называемого β -полимера) [12].

На рис. 3 представлены зависимости оптической плотности от длины волны рассеиваемого света для пластин ПК с заполимеризованными добавками (10 вес.%) МГФ-1 (кривая 2) и МГФ-9 (кривая 6). Здесь же приведены спектры пластин ПК без добавок (кривая 1) и 3%-ного метиленхлоридного раствора образца ПК с 10% незаполимеризованной добавки МГФ-9 (кривая 4). Видно, что после завершения полимеризации, плавления, измерения вязкости и распрессовывания «экструдата» образцы с МГФ-1

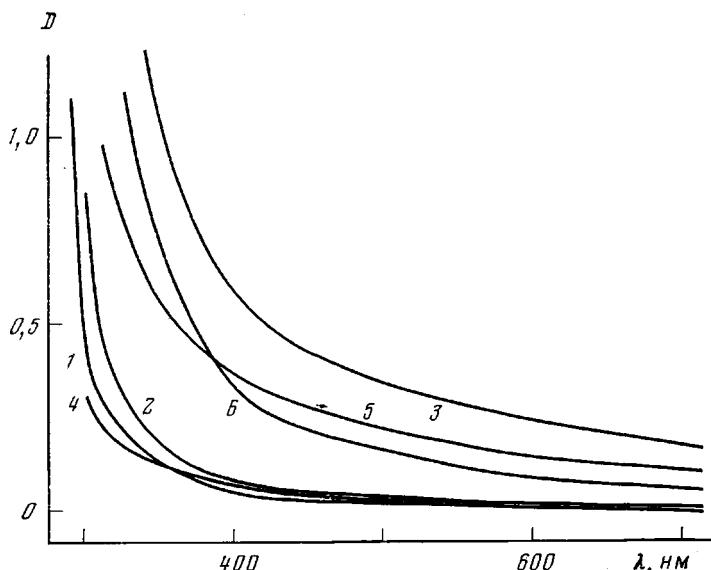


Рис. 3. Зависимость оптической плотности от длины волны света для пластин исходного ПК (1) и пластин с 10% ПМГФ-1 (2) и ПМГФ-9 (6), а также для 3%-ных метиленхлоридных растворов этих композиций (3, 5 соответственно) и исходной смеси ПК + 10% МГФ-9 + 0,5% дикумилпероксида (4)

сохранили в области с $\lambda > 350$ нм оптическую прозрачность исходного ПК. В то же время образцы с МГФ-9 приобрели заметную мутность, свидетельствующую об образовании в материале светорассеивающих частиц. Растворение в метиленхлориде образцов с заполимеризованными олигоэфиракрилатами усиливает мутность и с ПМГФ-9 (рис. 3, кривая 5), и особенно с ПМГФ-1 (рис. 3, кривая 3).

Усиление мутности в жидким растворе может быть обусловлено несколькими причинами: увеличением различия показателей преломления среды и диспергированных частиц, увеличением размеров частиц вследствие набухания и увеличением расстояния между ними, уменьшающим роль интерференционного гашения рассеянных световых волн. Для оценки средних размеров частиц было выбрано (согласно методике [7]) значение относительного показателя преломления $m = \mu_{\text{ч}} / \mu_{\text{СН},\text{Cl}_2} = 1,05$, где $\mu_{\text{ч}}$, $\mu_{\text{СН},\text{Cl}_2}$ — показатели преломления частиц и метиленхлорида.

Оказалось, что размеры набухших коллоидных частиц изменяются в широких пределах в зависимости от природы добавки, концентрации и времени прогревания расплава: от 100 до 6000 Å (таблица). Проведенный по спектрам мутности расчет объемной концентрации коллоидных частиц радиусом 100 Å по обычной методике (например, в работе [13]) показал,

Зависимость среднего радиуса частиц сетчатого наполнителя в метиленхлориде от времени прогревания расплавов

Модификатор	Содержание модификатора, вес. %	T°	Средний радиус частиц (\AA) при прогревании расплавов, время (мин.)					
			6	8	10	13	15	20
МГФ-1	5	237	860	—	670	—	100	—
	10	237	4400	—	5700	—	6000	—
МГФ-9	5	238	1100	840	830	760	930	—
	10	226	—	—	4900	—	2500	5100

что объем светорассеивающих частиц в ~ 10 раз превышает объем введенной добавки МГФ-1. Это соответствует примерно двукратному увеличению среднего радиуса частиц за счет набухания в метиленхлориде.

Можно отметить, что характер изменения средних размеров коллоидных частиц соответствует характеру изменения вязкости расплава. Так, например, на стадии кинетического понижения вязкости расплава с 5% заполимеризованного МГФ-1 (рис. 1, кривая 4) происходит уменьшение радиуса частиц от 860 до 100 \AA . В случае расплава, содержащего 5% заполимеризованного МГФ-9, при условии практического постоянства величины η_{sp} во времени (рис. 1, кривая 16) средний радиус коллоидных частиц тоже меняется незначительно (в пределах 800–1000 \AA). С другой стороны, для расплава с 10% заполимеризованного МГФ-9 при температуре 226° на стадиях уменьшения и последующего возрастания величины η_{sp} во времени (рис. 1, кривая 17) наблюдается сначала уменьшение размера частиц от 4900 до 2500 \AA , а затем увеличение его до 5100 \AA .

Отсутствие сплошной трехмерной полимерной сетки и изменение размеров коллоидных частиц при тепловом воздействии свидетельствуют о том, что между глобулами β -полимера существуют лишь относительно не прочные связи, которые не могут противостоять процессу изменения структуры расплава. Увеличение размеров коллоидных частиц на стадии кристаллизации может быть связано с их укрупнением вследствие вытеснения глобул β -полимера в межкристаллические области.

Микрогетерогенное распределение модификатора наблюдалось также и для смеси ПК с 5 и 10% незаполимеризованного МГФ-1. Соответствующие образцы, полученные после плавления, теплового воздействия и прохождения через капилляр вискозиметра, облучали γ -лучами. Такой способ полимеризации в твердом материале привел к образованию коллоидных частиц, размер которых для обеих концентраций МГФ-1 составил ≈ 100 \AA . Таким образом, низкомолекулярные добавки действительно способны локализоваться в веществе полимера с образованием прозрачных для видимого света микрогетерогенных систем.

Подытоживая изложенный материал, следует отметить значительное сходство между поведением расплавов ПК и расплавов металлов. Последние в отсутствие добавок, как известно, отличаются относительно простым строением, однако строение их в присутствии модификаторов значительно сложнее, что обуславливает большое разнообразие их свойств [14]. В этом отношении можно отметить одинаковую роль температурно-временной предыстории для легированных металлических расплавов и расплавов модифицированного ПК. Характерно, что и для металлов и для ПК кинетический характер вязкости менее выражен в отсутствие модификаторов. Феноменологическое сходство данных систем проявляется и в том, что в обоих случаях модифицирующие соединения совершенно различной химической природы оказывают качественно одинаковое влияние на поведение расплавов. Это может быть следствием образования в расплавах относительно крупных структур, в которых модификатор выступает

в качестве структурного ядра, а свойства структур определяются в основном свойствами координируемых элементов основного вещества [14].

Однако независимо от конкретных моделей таких структур представления о легировании полимеров [2–4], по-видимому, оправданы.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
4 I 1980

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. П. Андрианова, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 183, 587, 1968.
2. Г. П. Андрианова, Н. Ф. Бакеев, П. В. Козлов, Высокомолек. соед., 13, 266, 1971.
3. М. С. Акутин, Н. Н. Филиппова, Е. Д., Лебедева, Т. Г. Ицкова, О. А. Бухтина, Пласт. массы, 1977, № 4, 8.
4. Н. Я. Валецкая, М. Л. Кербер, Т. П. Кравченко, Пласт. массы, 1977, № 11, 67.
5. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, И. И. Курбанова, Высокомолек. соед., 8, 2104, 1966.
6. Практикум по технологии переработки пластических масс, под ред. В. М. Виноградова, Г. С. Головкина, «Химия», 1973, стр. 204.
7. С. Ю. Щеголев, В. И. Кленин, Оптика и спектроскопия, 31, 794, 1971.
8. G. V. Schultz, A. Horbach, Macromolec. Chem., 29, 93, 1959.
9. Э. Л. Калинчев, М. Е. Саковцева, Е. Г. Евдокимова, А. Ю. Догадушкина, Пласт. массы, 1977, № 5, 32.
10. С. Н. Аркина, А. А. Берлин, А. С. Кузьминский, Ю. М. Сивергин, Высокомолек. соед., А12, 1211, 1970.
11. Г. Я. Земляной, В. П. Дущенко, Высокомолек. соед., Б18, 752, 1976.
12. А. А. Берлин, Доклады I Всесоюзной конференции по химии и физической химии полимеризационноспособных олигомеров, сб. препринтов, ч. I, ОИХФ АН СССР, Черноголовка, 1977, стр. 8.
13. В. П. Рощупкин, Б. В. Озерковский, Ю. Б. Калмыков, Г. В. Королев, Высокомолек. соед., А19, 699, 1977.
14. Б. А. Баум, Металлические жидкости, «Наука», 1979.

STRUCTURAL TRANSFORMATIONS OF POLYCARBONATE MELTS IN THE PRESENCE OF MODIFIERS

Gavrilov L. B., Mikheev Yu. A., Toptygin D. Ya., Akutin M. S.

Summary

The influence of additives (5–10% of oligoetheracrylates, benzophenone, azobenzene, stilbene and 0.3% of water) on the value of effective viscosity η_{ef} of the polycarbonate melt has been studied in the temperature range 220–270°. It is found that all the additives decrease the η_{ef} value and result in the complicated type of its time-temperature dependence. It is shown that the effect of η_{ef} decreasing and its kinetic character are not due to the chemical processes proceeding in the melt, but are the results of modifying action of additives. The heterogeneity of polymer solutions containing oligoetheracrylates is proved by spectroturbidimetry method, and average dimensions of modifier particles are determined.