

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XXIII

СОЕДИНЕНИЯ

1981

№ 7

УДК 541.64:539.3

МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И МИКРОГЕТЕРОГЕННОСТЬ ПЛЕНОК ЛЕГИРОВАННОГО ПОЛИКАРБОНАТА

*Гаврилов Л. Б., Звонкова Е. М., Михеев Ю. А.,
Топтыгин Д. Я., Кербер М. Л.*

Изучены механические свойства пленок легированного поликарбоната. Установлено микрогетерогенное строение композиций поликарбоната с реакционноспособными олигоэфиракрилатами. Исходя из представлений о микрогетерогенном распределении низкомолекулярных и заполимеризованных добавок качественно объяснена наблюдаемая концентрационная зависимость механических показателей.

Известно большое количество низкомолекулярных твердых и жидкых соединений, образующих с аморфными полимерами, в частности с поликарбонатом (ПК), однородные оптически прозрачные материалы, напоминающие гомогенные твердые растворы. Для таких полимерных композиций с малым содержанием добавок (10—20%) часто наблюдается эффект упрочнения [1—4], природа которого до сих пор недостаточно ясна.

Похожий эффект упрочнения известен также для явно гетерогенных полимерных систем с добавками высокодисперсных твердых наполнителей [5]. Для этих систем механизм действия добавок связывают с повышенной ролью поверхностных явлений на границе раздела фаз микрогетерогенного материала.

Феноменологическое сходство физико-механического поведения явно гетерогенных оптически неоднородных полимерных композиций и квазигомогенных оптически однородных полимерных систем наводит на мысль о том, что и в последнем случае увеличение прочности может быть обусловлено их микрогетерогенным строением.

Цель настоящей работы — установить гетерогенность распределения низкомолекулярных и заполимеризованных добавок, для которых наблюдается эффект упрочнения, на оптически однородных пленках легированного ПК.

В работе использовали ПК «дифлон» средневязкостной молекулярной массы 40 000. В полимер вводили в концентрациях 1—30 вес.% добавки низкомолекулярных твердых органических соединений: бензофенона (БФ), азобензола (АБ), перекиси бензоила (ПБ); жидких олигоэфиракрилатов (ОЭА): бис-(метакрилтиленгликоль)-фталата (МГФ-1) и бис-(метакрилтириэтиленгликоль)-фталата (МГФ-9). Исходные стабилизированные гидрохиноном ОЭА, имеющие темную окраску, перед использованием подвергали очистке, пропуская через слой прокаленной окиси алюминия до практически полного отсутствия поглощения света в видимой и в ближней ультрафиолетовой областях спектра ($\lambda > 300$ нм).

Пленки толщиной 80—100 мкм готовили из раствора в хлористом метилене (концентрация 10 вес.% по полимеру) методом полива на стеклянную подложку с последующим испарением растворителя при комнатной температуре. Дополнительно растворитель из пленок удаляли вакуумированием в течение суток. Полимеризацию добавок ОЭА в пленках ПК инициировали разложением ПБ, вводимой одновременно с ОЭА в концентрации 0,5 вес.%, нагревая пленки в вакууме при 373 К в течение 30 мин.

Изотермы растяжения пленочных образцов с исходными размерами 22×5 мм регистрировали на разрывной машине типа прибора Поляни при 293 К и скорости деформирования 0,15 мм/с.

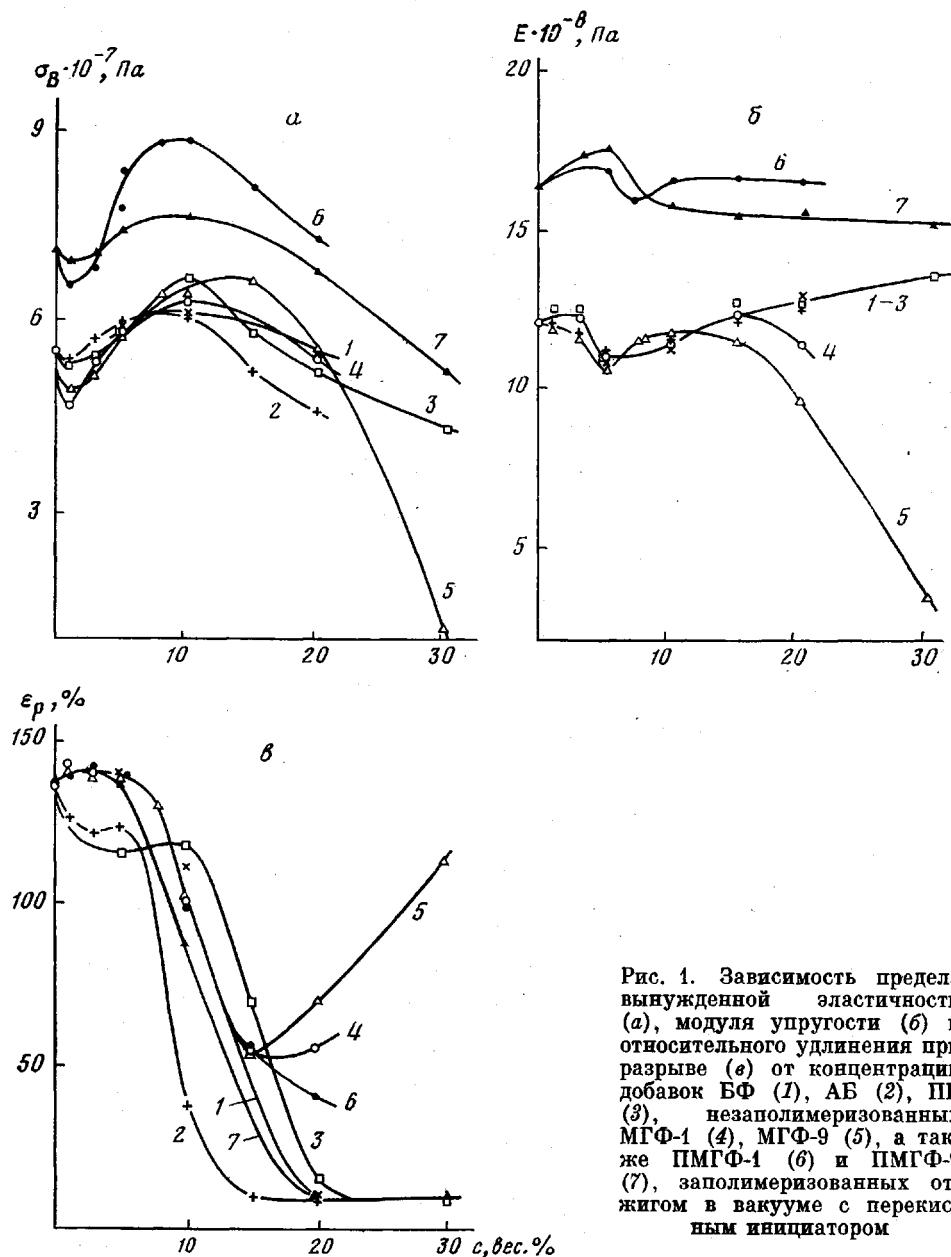


Рис. 1. Зависимость предела вынужденной эластичности (а), модуля упругости (б) и относительного удлинения при разрыве (в) от концентрации добавок БФ (1), АБ (2), ПБ (3), незаполимеризованных МГФ-1 (4), МГФ-9 (5), а также ПМГФ-1 (6) и ПМГФ-9 (7), заполимеризованных отжигом в вакууме с перекисным инициатором

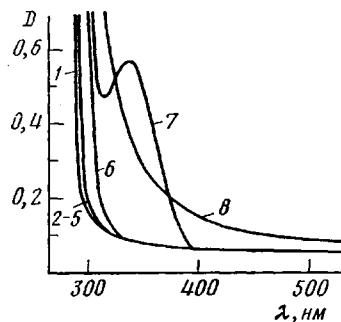
Средние размеры набухших частиц заполимеризованных ОЭА (ПЭА) и объемную концентрацию определяли методом спектротурбидиметрического анализа [6, 7] их коллоидных растворов, полученных растворением пленок легированного ПК в хлористом метилене. Спектры поглощения и мутности регистрировали на спектрофотометре «Specord UV-Vis» в диапазоне длин волн 250–700 нм и оптических плотностей $D=0,01–1,4$.

На рис. 1 представлены зависимости от концентрации добавок предела вынужденной эластичности σ_y , модуля упругости E и величины относительного удлинения при разрыве ε_p ПК-пленок, легированных твердыми добавками БФ, АБ и ПБ, жидкими ОЭА и добавками заполимеризованных ОЭА.

Из рис. 1, а видно, что все перечисленные добавки качественно одинаково влияют на величину σ_b материала. Так, по мере увеличения концентрации добавок до 1—3 вес.% наблюдается некоторое уменьшение величины σ_b , как для неотожженных пленок (кривые 1—5), так и для подвергнутых отжигу (кривые 6, 7). С ростом концентрации σ_b увеличивается до максимальных значений (61—89 МПа), приходящихся на область концентраций ~8—15 вес.%, после чего наблюдается спад этой величины. Видно также, что кривые $\sigma_b(c)$ для образцов, подвергнутых отжигу, расположены выше соответствующих кривых для неотожженных пленок, причем максимальные значения σ_b в ~1,5 раза превышают величину σ_b пленок исходного неотожженного ПК.

Упрочнение пленок ПК всеми исследованными добавками в области их концентрации 5—20 вес.% не связано с кристаллизацией. Специальны-

Рис. 2. Спектры поглощения пленок ПК толщиной 100 мкм без добавок (1) и с добавками 10 вес.% незаполимеризованных ОЭА МГФ-1 и МГФ-9 (2, 3), соответствующих заполимеризованных ОЭА (4, 5), 10 вес.% ПБ (6) и 5 вес.% БФ (7); 8 — спектр мутности 3%-ного коллоидного раствора композиции, содержащей 7 вес.% заполимеризованного МГФ-1



ми опытами было установлено, что в пленках с добавками кристаллизация под действием метиленхлорида протекает лишь после определенного периода индукции и приводит к образованию мелких кристаллов, не обнаруживаемых под микроскопом. Этот процесс однозначно детектируется методом рентгенодифракционного анализа, а также по помутнению пленок вследствие светорассеяния на кристаллитах и по одновременному появлению способности деполяризовать поляризованный свет (вследствие анизотропии показателя преломления у кристаллов).

Все пленки, исследованные в настоящей работе, были получены путем быстрого испарения метиленхлорида за время значительно меньшее периода индукции процесса кристаллизации. Образцы полностью сохранили оптическую однородность исходного ПК по отношению к видимому свету (рис. 2), т. е. не имели видимой гетерогенности структуры и соответствовали тем образцам, которые в работах [2—5] были отождествлены с аморфными гомогенными растворами. Такое соответствие обнаруживалось не только по высокой оптической однородности, но и по одинаковому влиянию отжига на величину σ_b , а также по одинаковому снижению температуры стеклования в присутствии добавок (на 50—70К при введении 10 вес.%).

Концентрационная зависимость модуля упругости E , определенного при использованной в работе скорости растяжения (рис. 1, б), свидетельствует о его незначительном изменении вплоть до концентраций ~15 вес.%, причем различие физического состояния и химической природы добавок в указанной концентрационной области не проявляется.

Концентрационная зависимость величины ε_p , представленная на рис. 1, в, до концентрации ~15 вес.% также качественно одинакова для всех добавок и так же, как и зависимость $E(c)$ в этих же концентрационных пределах, не отражает состояния и природы вводимых добавок. При этом характерно, что в области концентраций 10—15 вес.% независимо от природы модификаторов наблюдается одинаковый эффект повышения хрупкости материала, проявляющийся в резком уменьшении величин разрывных удлинений пленок.

При концентрациях, превышающих 15 вес. %, начинают проявляться различия в деформационных свойствах образцов, обусловленные различием физического состояния модифицирующих добавок. Так, в случае твердых добавок БФ, АБ и ПБ образцы остаются хрупкими (рис. 1, в; кривые 1—3) и величина ε_p мала ($\sim 10\%$). В то же время для жидких добавок ОЭА повышение хрупкости, наблюдаемое в области концентраций 10—15 вес. %, сменяется явлением пластификации, проявляющимся в увеличении разрывных деформаций и в снижении модуля упругости материала (рис. 1, б, в, кривые 4, 5).

Наблюдаемый характер концентрационной зависимости предела вынужденной эластичности пленок, на наш взгляд, не может быть объяснен в рамках представлений об их гомогенном строении. Увеличение σ_b наблю-

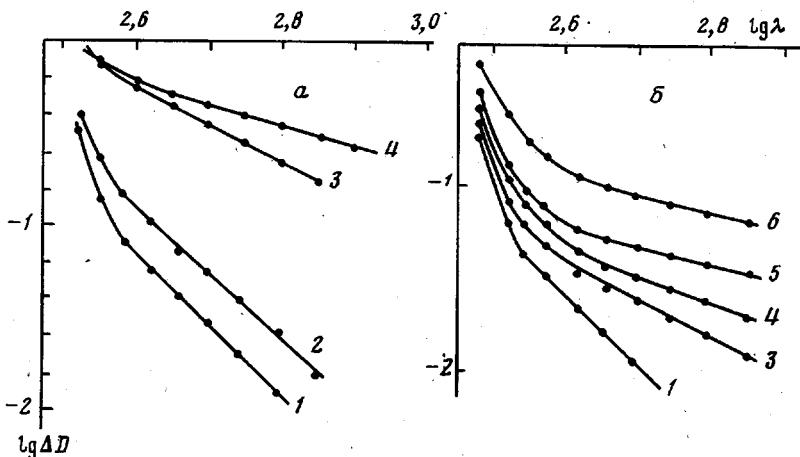


Рис. 3. Логарифмические анаморфозы спектров мутности коллоидных растворов композиций с добавками 5 (1), 7 (2), 10 (3), 15 (4), 20 (5) и 30 вес. % (6) заполимеризованных МГФ-1 (а) и МГФ-9 (б). Концентрация растворов ПМГФ-1 3%, а ПМГФ-9 1%

дается при введении в материал добавок в таких малых концентрациях (5—15 вес. %), которых в случае их равномерного распределения явно недостаточно для существенного изменения характера физического взаимодействия макромолекул полимера (например, путем сольватации их сегментов). В частности, при гомогенном распределении добавок БФ, АБ и ПБ в концентрации 5 вес. % их молекулы были бы разделены слоем полимера толщиной более 10 Å, превышающим толщину слоя из трех макромолекулярных цепочек, составляющих элементарную кристаллографическую ячейку ПК [8].

Вероятной причиной повышения величины σ_b пленок ПК, по нашему мнению, может служить изменение качества их физической микрогетерогенной структуры, формируемой из агрегатов коллоидных размеров.

Важная роль коллоидно-химических явлений в структурной физике полимеров интенсивно изучается на типично гетерогенных полимерных системах с дисперсными наполнителями [5]. В то же время для добавок, обладающих при малой концентрации кажущейся совместимостью с модифицируемым полимером (так называемые «антипластификаторы» и «пластификаторы»), в литературе, как правило, не учитывается возможность коллоидно-химической гетерогенности. Вместе с тем если бы удалось выявить гетерогенное строение и таких композиций, которые на первый взгляд представляются совместимыми, то перспективно было бы использовать развивающиеся коллоидно-химические представления для описания комплекса свойств этих систем. На рис. 2 приведены спектры поглощения пленок ПК без добавок и с добавками исследованных в работе модификаторов. Видно, что пленки с добавлением БФ, ПБ, незаполимери-

**Величины средних радиусов набухших частиц сетчатых ПЭА
в растворах пленок легированного ПК**

Добавка	Содержание, %	Наличие гель-фракции	Средний радиус частиц, нм	Отношение суммарного объема частиц к объему введенной добавки
МГФ-1	5	—	10	5,6
	7	—	12	7,8
	10	+	12/390 *	6,0/0,6 *
	15	+	59/1890	5,6/0,3
МГФ-9	3	—	29	—
	5	—	29	—
	10	+	690	—
	15	+	1480	—
	20	+	2200	—
	30	+	2300	—

* В числителе — значения, полученные для мелких частиц, в знаменателе — для крупных.

зованных ОЭА и ПЭА в видимой области спектра прозрачны и практически не обладают светорассеивающей способностью. В случае добавок БФ и АБ наблюдаются полосы поглощения света соответственно в ультрафиолетовой ($\lambda_{\text{БФ}}=340$ нм) и видимой областях спектра ($\lambda_{\text{АБ}}=449$ нм), соответствующие обычному поглощению, характерному и для жидких растворов указанных соединений, и не свидетельствующие об оптической неоднородности (мутности) и гетерогенности образцов.

Как отмечено, пленки с добавками МГФ-1 и МГФ-9, подвергнутые отжигу в вакууме при 373К с перекисным инициатором (добавка 0,5 вес. % ПБ), сохранили исходную оптическую однородность (рис. 2, кривые 4, 5). Однако растворение таких оптически прозрачных пленок в хлористом метилене в отличие от образцов ПК с незаполимеризованными добавками привело к появлению мутности, обусловленной рассеянием света на коллоидных частицах заполимеризованных сетчатых МГФ-1 и МГФ-9 (рис. 2, кривая 8). На рис. 3, а, б представлены логарифмические анаморфозы спектров мутности 3- и 1%-ных растворов пленок с заполимеризованными добавками МГФ-1 и МГФ-9, построенные по значениям прироста ΔD относительно величины D растворов соответствующих материалов с незаполимеризованными добавками ОЭА.

Методом спектротурбидиметрического анализа [6, 7] с использованием логарифмических анаморфоз рис. 3 были определены средние размеры частиц ПЭА в растворе. Соответствующие данные приведены в таблице.

Из данных таблицы следует, что средние размеры частиц сетчатых ПЭА меняются в широких пределах в зависимости от концентрации добавок: например, для 5–7 вес. % МГФ-1 средний радиус набухших частиц составил 10–12 нм, а для 5 вес. % МГФ-9 ~29 нм.

При увеличении концентрации добавок до 10 вес. % и выше полного растворения пленок в CH_2Cl_2 не наблюдается. Гель-фракция, полученная в случае МГФ-1, сохраняет форму исходной пленки, а в случае МГФ-9 имеет вид волокон. Интересно, что остающиеся после растворения ПК пленки гель-фракции заполимеризованного МГФ-1 (ПМГФ-1), находясь в CH_2Cl_2 , обладают светорассеивающей способностью вследствие того, что состоят из мелких структурных единиц. Согласно спектрам мутности гель-фракции в CH_2Cl_2 (рис. 3, а, кривые 3, 4), средние размеры элементов ее микроструктуры (300–2000 нм, таблица) значительно больше, чем размеры несвязанных между собой коллоидных частиц (10–12 нм), полученных при концентрации МГФ-1 5–7 вес. %.

Помимо крупных частиц, гель-фракция включает в себя мелкие с радиусом ~10–60 нм, которые вносят свой вклад в суммарное рассеяние

света наиболее значительно в области коротких длин волн (300 – 400 нм), приводя к появлению излома на логарифмических аноморфозах спектров мутности (рис. 3). Расчет спектров мутности показал, что именно эти мелкие частицы являются главным структурным элементом гель-фракции. Их объем в набухшем состоянии, так же как и объем несвязанных частиц того же размера, в ~5 – 8 раз превышает объем введенного МГФ-1 (таблица), и в ~10 раз больше, чем объем крупных частиц (300 – 2000 нм), входящих в структуру гель-фракции.

Превышение в 5 – 8 раз суммарного объема частиц ПЭА в CH_2Cl_2 по отношению к объему введенной добавки ОЭА может быть связано с приблизительно двукратным увеличением их эффективного радиуса за счет набухания в хлористом метилене.

Следует отметить, что в присутствии воздуха даже при длительном (~3 ч) отжиге пленок ПК с добавкой ОЭА и инициатора не наблюдалось образования гель-фракции или светорассеивающих в CH_2Cl_2 коллоидных частиц ПЭА, по-видимому, вследствие ингибирующего влияния кислорода. В отсутствие кислорода степень полимеризации МГФ-1 в пленке ПК достаточно велика, так как количество сухой гель-фракции уже за 5 – 10 мин отжига при 373 К составило ~86% от введенного МГФ-1.

С целью оценки количества ПК, вошедшего в состав геля, сухую навеску (0,05 г) отмытой растворителем гель-фракции ПМГФ-1 выдерживали в 3 мл 40%-ного водного раствора щелочи (КОН) при 373 К в течение времени (~3 ч), затраченного на полное растворение контрольного образца ПК равного веса. Растворившаяся в этих условиях доля гель-фракции составила ~65%, что примерно соответствует случаю гидролитического расщепления ПМГФ-1 по эфирным связям.

Полученный после щелочного гидролиза гель-фракции раствор был спектрофотометрически проанализирован в области поглощения фенолят-ионов ($\lambda_{\text{макс}}=296$ нм). При расчете использовали калибровку по раствору, полученному гидролизом известной навески ПК. Было обнаружено, что с учетом поглощения фталевой кислоты, образующейся вследствие расщепления ПМГФ-1, концентрация фрагментов ПК в составе гель-фракции практически ничтожна. Следовательно, как мелкие (10 – 60 нм), так и крупные коллоидные частицы, образующиеся при полимеризации МГФ-1 в ПК, полностью состоят из вещества легирующей добавки, которая не взаимодействует химически с ПК при разложении ПБ.

Изложенные данные свидетельствуют о том, что уже в исходных образцах с незаполимеризованными ОЭА молекулы добавки распределены в среде ПК гетерогенно. Аналогичный вывод для данных композиций был сделан ранее по результатам изучения свойств их расплавов, обладающих такой же оптической однородностью, как и исходный ПК [9].

Высокая прозрачность микрогетерогенных систем по отношению к видимому свету может быть обусловлена несколькими причинами. Например, микрофазы могут включать в себя оба компонента в том или ином соотношении так, что разность показателей преломления света на структурных неоднородностях будет меньше, чем для чистых компонентов. В общем случае интенсивность светорассеяния убывает при уменьшении разности показателей преломления разнородных частиц, при уменьшении размера частиц относительно длины волн рассеиваемого света, а также при увеличении структурной упорядоченности частиц, способствующей интерференционному гашению рассеянных световых волн.

Независимо от конкретной причины эффектов просветления в микрогетерогенных системах данные настоящей работы служат подтверждением вывода о том, что высокая прозрачность, также как и наличие единственной температуры стеклования, не является свидетельством однофазности подобных смесей [10].

На основании полученных результатов можно объяснить закономерности упрочнения пленок, представленные на рис. 1, а, и описать картину

дегирования следующим образом. Модифицирующая добавка распределяется в массе полимера микрогетерогенно еще не будучи заполимеризованной. Полимеризация лишь фиксирует ее пространственное распределение. При этом из вещества полимера и добавки в отсутствие их химического взаимодействия образуются мицеллярные надмолекулярные агрегаты коллоидных размеров с развитой межфазной поверхностью и с высоким уровнем свободной поверхностной энергии. По мере увеличения концентрации добавки и числа агрегатов увеличивается их способность взаимодействовать между собой за счет когезионного насыщения их поверхностной энергии. В области концентраций 5—10 вес.% материал оказывается армированным такими надмолекулярными агрегатами, но еще не самой добавкой. В этой концентрационной области добавка вызывает рост величины σ_b материала и повышение его хрупкости.

Дальнейшее увеличение концентрации добавки нарушает сплошность этой армирующей сетки за счет возникновения и развития армирующей сетки из вещества самого наполнителя, что приводит к уменьшению σ_b образцов. На этой стадии полимеризация добавок ОЭА фиксирует образование макроскопической гель-фракции, сохраняющей еще первичную глобуллярную структуру, характерную для надмолекулярных агрегатов легирующей фазы.

Объединение вещества самой добавки при увеличении ее концентрации в непрерывную сетку приводит к тому, что постепенно теряется легирующая функция добавки, и на первый план выходит ее «армирующая» функция, проявляющаяся в случае жидких добавок в виде стадии пластификации.

Ненасыщенностью свободной поверхностной энергии элементов надмолекулярной структуры можно объяснить часто наблюдаемую неравновесность легированных систем, проявляющуюся в медленно протекающих процессах структурно-физической релаксации. Так, общеизвестен и многократно проверен факт возрастания во времени средней плотности полимеров, содержащих 10—15 вес.% жидких добавок [1]. Отжиг таких систем ускоряет процесс релаксации. В случае ПК, как известно, отжиг при $T < T_c$ приводит также к повышению прочности и жесткости [8]. В настоящей работе отжиг пленок ПК без добавок и с добавками ОЭА увеличил σ_b образцов (рис. 1, а, кривые 6, 7) и их модуль упругости (рис. 1, б, кривые 6, 7) на ~20—25%.

По-видимому, в ПК и без добавок достаточно велика роль надмолекулярных образований с ненасыщенной поверхностной энергией. Отжиг таких пленок, вероятно, способствует ее уменьшению за счет увеличения когезионного взаимодействия надмолекулярных образований.

В области самых малых концентраций (<3 вес.%) количество добавки, по-видимому, недостаточно для формирования двухкомпонентных мицеллярных надмолекулярных агрегатов, и тогда ее действие может проявиться в снижении поверхностной энергии существующих в полимере надмолекулярных образований. Добавка при этом выполняет как бы функцию межструктурного пластификатора. Действительно, при концентрации добавок до 3 вес.% можно наблюдать заметное снижение величин σ_b (рис. 1, а).

Исходя из представлений о микрогетерогенном строении пленок ПК с добавками, таким образом, можно логично описать наблюдаемую концентрационную зависимость механических свойств: некоторое снижение прочности материала, обусловленное поверхностной активностью добавок без изменения надмолекулярной организации исходного полимера; последующее увеличение прочности, вызванное легирующим действием добавок вследствие формирования надмолекулярной структуры с повышенной энергией межфазного напряжения, и дальнейшее изменение свойств композиции за счет начинаящегося расслоения и выделения фаз чистой добавки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Штаркман Б. П. Пластификация поливинилхлорида. М.: Химия, 1975.
2. Ефимов А. Б., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. Явления пластификации и антипластификации в полимерных стеклах.— Докл. АН СССР, 1976, т. 230, № 3, с. 639.
3. Jackson W. J., Caldwell J. R. Antiplasticization. II. Characteristics of Antiplasticizers.— J. App. Polymer Sci., 1967, v. 11, № 2, p. 211.
4. Jackson W. J., Caldwell J. R. Antiplasticization. III. Characteristics and Properties of Antiplasticizable Polymers.— J. Appl. Polymer Sci., 1967, v. 11, № 2, p. 227.
5. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977.
6. Щеголев С. Ю., Кленин В. И. Определение размера и показателя преломления частиц из спектра мутности дисперсных систем.— Оптика и спектроскопия, 1971, т. 31, вып. 5, с. 794.
7. Кленин В. И., Щеголев С. Ю., Лебедева Л. Г. Спектротурбидиметрия концентрированных дисперсных систем.— Оптика и спектроскопия, 1973, т. 35, вып. 6, с. 1161.
8. Шнелл Г. Химия и физика поликарбонатов. М.: Химия, 1967.
9. Гаврилов Л. В., Михеев Ю. А., Топтыгин Д. Я., Акугин М. С. Структурно-физические превращения расплавов поликарбоната с добавками модификаторов.— Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 3, с. 598.
10. Равинская И. Н., Видликана Л. И., Радбиль Т. И., Штаркман Б. П. Об оценке совместимости и фазовом состоянии смесей полимеров.— Высокомолек. соед. А, 1972, т. 14, № 4, с. 968.

Институт химической
физики АН СССР

Поступила в редакцию
12.V.1980

MECHANICAL PROPERTIES AND MICROHETEROGENEITY OF DOPED POLYCARBONATE FILMS

Gavrilov L. B., Zvonkova Ye. M., Mikheev Yu. A.,
Topptygin D. Ya., Kerber M. L.

Summary

The mechanical properties of doped polycarbonate films have been studied. The microheterogeneous structure of compositions of polycarbonate with reactive oligoethacrylates is found. The observed concentrational dependence of mechanical properties is qualitatively explained basing on ideas about the microheterogeneous distribution of low-molecular and polymerized additives.