

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том (А) XXVI

1984

№ 6

УДК 541.64:539.2

О ФИЗИЧЕСКОЙ МОДИФИКАЦИИ ПОЛИКАРБОНАТА

*Звонкова Е. М., Марын А. П., Михеев Ю. А.,
Кербер М. Л., Топтыгин Д. Я.*

Изучено влияние совместимых и несовместимых с поликарбонатом соединений на свойства получаемых пленок: предел вынужденной эластичности, модуль упругости, сорбционную способность по отношению к парам этианола и бензофена. Установлено, что эффект немонотонного изменения механических свойств, наблюдаемый для совместимых компонентов, практически не проявляется в случае системы, состоящей из несовместимых веществ.

Известен целый ряд веществ как низкомолекулярных, так и олигомерных, способных образовывать с поликарбонатом (ПК) аморфные, внешне гомогенные, оптически прозрачные системы [1–3]. Однако пленки из таких композиций характеризуются экстремумами физических свойств в области составов, предшествующей фазовому разделению, что обычно характерно для явно гетерогенных смесей. Физическая сущность повышения прочности и жесткости материала при такой модификации остается неясной. Свойства пленок с выделившейся фазой добавки изучены сравнительно мало.

В настоящей работе исследованы особенности структурно-механических свойств прозрачных и мутных пленок на основе ПК. Наблюданное различие свойств рассматриваемых систем объясняется образованием полимерных матриц с качественно разной микронеоднородностью.

В работе использовали ПК «дифлон» с $M_w=4 \cdot 10^4$ и $11 \cdot 10^4$. В качестве модифицирующих добавок вводили жидкие промышленные олигомеры: бис-(метакрилэтиленгликоль)фталат (МГФ-1), бис-(метакрилтриэтиленгликоль)фталат (МГФ-9), диэтиленгликольадипинат (ПДЭА-4), с $M=700$, олигооксипропиленгликоль (ООПГ) с $M=1000$, кремнийорганические олигомеры ПФМС-4, НФС-100 и СКНФТ-50 с $M=1000$ – 2500 ; твердые вещества: олигокарбонат на основе бисфенола А с $M=2500$ (ОК), стильбен с $T_{пл}=124^\circ$, бензофенон (БФ) с $T_{пл}=50^\circ$. Стабилизированные гидрохиноном олигоефиракрилаты МГФ-1 и МГФ-9 очищали пропусканием через слой прокаленной окиси алюминия. Остальные модификаторы использовали без дополнительной очистки.

Пленки толщиной 70–80 мкм готовили из совместного раствора ПК и вводимых добавок в хлористом метилене методом полива на стеклянную подложку. Растворитель удаляли путем выдерживания пленок в вакуумном шкафу до достижения постоянной массы. Полимеризацию МГФ-1 с образованием полиэфиракрилата (ПМГФ-1) проводили непосредственно в пленках ПК, содержащих дополнительно 0,5 вес.% перекиси бензоила, путем прогревания в вакууме в течение 1 ч при 100° [3]. Механические характеристики пленок (предел вынужденной эластичности σ_0 , модуль упругости E и разрывное удлинение ε_p) определяли из диаграмм растяжения, которые регистрировали на разрывной машине типа Поляни при 20° и скорости деформирования 0,15 мм/с. Температуру стекловидного состояния T_g определяли термомеханическим методом из кривых ползучести пленок ПК. Ползучесть изучали на установке с фигурным рычагом, обеспечивающим постоянство одностороннего растягивающего напряжения, задаваемого равным $2 \cdot 10^6$ Па, в условиях обдува образцов терmostатированным потоком воздуха. Скорость нагревания составляла 1–2 град./мин.

Сорбцию этианола и БФ в пленках ПК с различными добавками изучали методом ИК-спектроскопии на приборе «Specord IP-71». Этанол и БФ вводили в полимер из газовой фазы до насыщения. Растворимость этианола в пленках определяли после 24 ч выдержки в парах при 20° по полосам поглощения ИК-спектра 3650 см^{-1} и 3480 см^{-1} , соответствующим изолированным и ассоциированным ОН-группам. Равновесное содержание БФ определяли после 120 сут выдержки пленок в парах при 30° по полосе поглощения 1680 см^{-1} карбонильной группы. Спектры мутности в видимом диапазоне регистрировали на спектрофотометре «Specord UV-VIS».

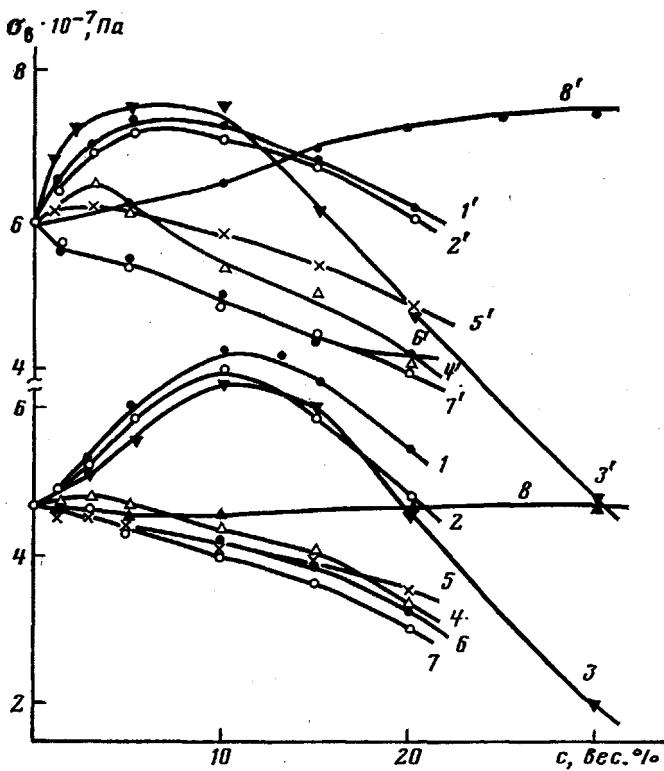


Рис. 1. Зависимость σ_0 пленок ПК от концентрации c до отжига (1–8) и после отжига (1'–8') для добавок МГФ-1 (1, 1'), МГФ-9 (2, 2'), ПДЭА-4 (3, 3'), ООПГ (4, 4'), ПФМС-4 (5, 5'), НФС-100 (6, 6'), СКТНФТ-50 (7, 7') и ОК (8, 8')

Пленки с добавками МГФ-1, МГФ-9, ПДЭА-4, стильтбена и ОК в исследованном диапазоне концентраций были прозрачны. Олигомеры ООПГ, ПФМС-4, НФС-100 и СКТНФТ-50 образовывали с ПК мутные белые пленки.

Зависимости σ_0 оптически прозрачных пленок от концентрации олигомерных добавок имеют максимумы (рис. 1). Сопоставляя известные из литературы данные с кривыми рис. 1, можно констатировать, что подобные максимумы проявляются при 5–30 вес.% с различными по химической и физической природе модификаторами. К ним относятся олигомерные жидкости [3] (рис. 1), низкомолекулярные жидкости [2], твердый ОК (рис. 1), кристаллические вещества – стильтбен, БФ (рис. 2, кривые 10–12), перекись бензоила, азобензол, глобуллярный ПМГФ-1 [3] и целый ряд других соединений.

Отжиг прозрачных пленок при 373 К в течение 40 мин приводит к увеличению значений σ_0 без изменения экстремального характера кривых (рис. 1). Для непрозрачных образцов увеличение содержания модификаторов приводит к снижению σ_0 и E без максимумов (рис. 1). Их отжиг, как и для прозрачных пленок, увеличивает значения σ_0 и E . Исследования, проведенные в работе, выявили различное влияние изученных добавок на T_c ПК. Так, несовместимые добавки ПФМС-4, НФС-100 и СКТНФТ-50 практически не влияют на T_c ПК (рис. 2, кривые 7–9). Величина T_c мало меняется и с добавками ПМГФ-1 и ОК, образующими прозрачные пленки (рис. 2), но интенсивно понижается в композициях с МГФ-1, ПДЭА-4 и стильтбеном. Олигомер ООПГ выделяется из группы несовместимых добавок довольно значительным влиянием на T_c (рис. 2).

На рис. 3 приведены кривые изменения равновесной растворимости этанола в пленках ПК в зависимости от концентрации ОК, МГФ-1, стильтбена и ООПГ. Для оптически прозрачных систем количество сорбирован-

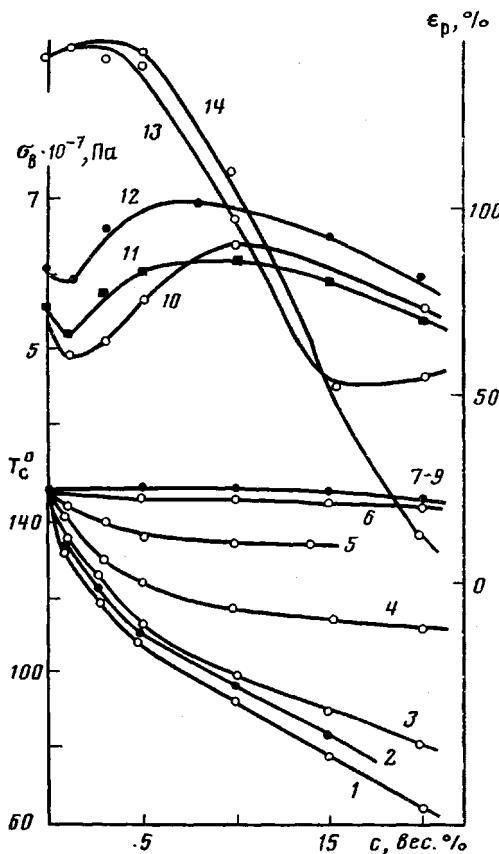


Рис. 2. Влияние концентрации на характеристики пленок ПК (T_c (1–9), σ_b (10–12), ϵ_p (13, 14)) с добавками стильтбена (1, 11, 12), МГФ-1 (2, 13), ПДЭА-4 (3), ООПГ (4), ПМГФ-1 (5), ОК (6), ПФМС-4 (7), НФС-100 (8), СКТИФТ-50 (9), БФ (10, 14). Кривые 2–4 и 6–9 относятся к ПК с $M = 1 \cdot 10^5$; 1, 5, 10–14 к ПК с $M = 4 \cdot 10^4$. Кривая 12 получена для отожженного образца

ного спирта несколько возрастает при 1 вес. % добавок, затем становится ниже, чем у исходного ПК (рис. 3, кривые 1–3). Растворимость спирта в мутных пленках с ООПГ увеличивается (рис. 3, кривая 4). Это обусловлено, по-видимому, растворяющей способностью микрокапелек олигомера и, как следует из рис. 3 (кривые 4', 4''), происходит преимущественно за счет ассоциатов молекул этанола, связанных водородной связью. В противоположность этому, в прозрачных пленках, устойчивых к процессу расслоения, растворяются преимущественно изолированные молекулы этанола.

Растворимость БФ в пленках с ООПГ и ОК (рис. 4, кривые 2, 3) имеет минимум в области концентраций 1–5 и 10–20 вес. % соответственно, а при большем содержании олигомеров приближается к растворимости в исходном ПК. В пленках со стильтбеном растворимость бензофенона постепенно возрастает в 2,5 раза (рис. 4, кривая 1).

Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о сложном характере изменения механических и сорбционных свойств модифицируемого ПК.

В литературе для объяснения экстремальной зависимости физических свойств оптически прозрачных смесей используют два подхода: с одной стороны, рассматривается вопрос о влиянии модификаторов на процесс структурного упорядочения полимерной матрицы [1]; с другой стороны, проводится анализ с позиций растворов, состоящих из статистически непрерыванных макромолекулярных цепочек и свободного объема, аналогично гомогенным жидкостям [4, 5]. Предполагается, что свободный объем

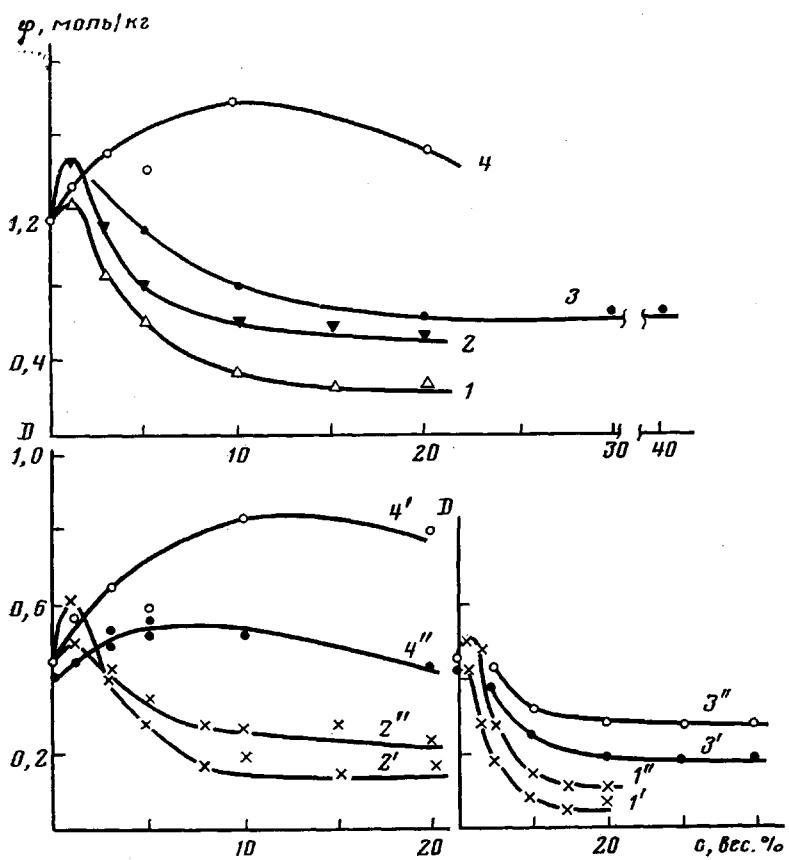


Рис. 3. Зависимость растворимости этанола φ (1-4) в пленках ПК, оптической плотности D ассоциатов с водородной связью (1'-4') и оптической плотности D одиночных молекул (1''-4'') от содержания добавок МГФ-1 (1, 1', 1''), стильтбена (2, 2', 2''), ОК (3, 3', 3'') и ООПГ (4, 4', 4'')

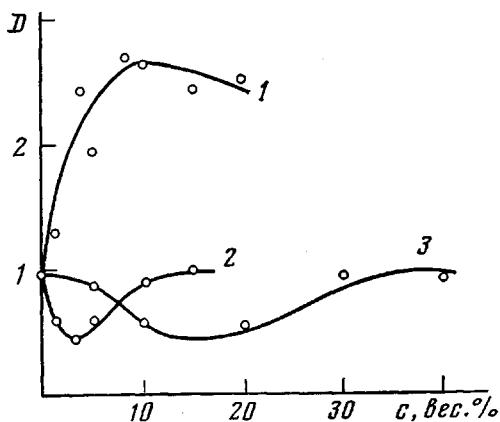


Рис. 4. Зависимость оптической плотности D полосы поглощения карбонильной группы БФ от концентрации модификаторов стильтбена (1), ООПГ (2) и ОК (3)

стеклообразного модифицируемого полимера состоит из неравновесной и равновесной долей [4, 5]. Появление неравновесной доли связывают с «замораживанием» в стеклообразном состоянии «дырок», образующихся в высокоэластическом состоянии системы при $T > T_c$. Равновесная доля определяется вносимым в систему растворителем (модификатором). Повышение концентрации растворителя должно уменьшать долю неравновесного и увеличивать долю равновесного свободного объема. Это вызы-

вает появление минимума свободного объема в стеклообразном состоянии и экстремумов физических свойств при модификации [4].

Экспериментальные результаты, полученные в настоящей работе для ПК, не согласуются с такими представлениями. Так, длительный отжиг образцов ниже T_c при 373 К приближает состояние термодинамического равновесия, уменьшая запас неравновесного свободного объема в системе и оставляя для модификатора единственную возможность увеличивать равновесную составляющую. Поэтому после отжига следовало ожидать исчезновения экстремума на зависимостях σ_v от содержания модификатора. В действительности экстремум сохраняется даже тогда, когда σ_v немодифицированного ПК после отжига сравнивается с максимальным значением σ_v -неотожженных пленок с добавками. Последнее, казалось бы, должно указывать на исчерпание неравновесной составляющей.

Характерно, что отжиг пленок с ООПГ с ОК вместо ожидаемого сглаживания экстремума σ_v , наоборот, вызывает его усиление (рис. 1, кривые 4, 4', 8, 8'). Закономерности, установленные для гомогенных растворов, заведомо неоправданы для пленок, модифицированных глобулярным сетчатым ПМГФ-1 и собственными кристаллитами ПК, ввиду их явной структурной неоднородности, а также для пленок с олигомерным аналогом ПК. Практическая идентичность молекулярно-кинетических свойств сегментов твердого олигомера и ПК не позволяет делать выводы о минимуме свободного объема.

Следует подчеркнуть, что спад концентрационных зависимостей σ_v и E после максимума нельзя связывать с увеличением доли свободного объема вследствие модификации, поскольку пластичность пленок при этом лишь ухудшается, а хрупкость возрастает. Уменьшение разрывной деформации ε_p происходит даже ранее, чем снижение σ_v (рис. 2, кривые 14, 13) [3]. О том, что свободный объем ПК при соответствующих количествах модифицирующих добавок не увеличивается, свидетельствует также уменьшение равновесного содержания этанола в пленках (рис. 3).

Общий характер изменения физико-механических свойств ПК, как уже отмечалось, при обычной температуре (ниже T_c) не зависит от химической и физической природы модификаторов. В противоположность этому изученные добавки различаются по своему влиянию на T_c . Так, олигомер ОК и сетчатый ПМГФ-1 почти не снижают T_c подобно кристаллитам ПК, а также несовместимым жидкостям, а совместимые жидкости и кристаллические ароматические соединения способны понижать T_c на много десятков градусов (рис. 2) [2]. Таким образом, экстремумы на концентрационных зависимостях σ_v , E и ε_p не связаны с изменением величины T_c и разности температур стеклования полимера с добавкой и исходного ПК, которая, согласно теории [6], характеризует величину свободного объема полимера с пластификатором. В связи со сказанным можно отметить, что представление о величине вносимого модификатором свободного объема теряет свою определенность в случае кристаллических стильбена и перекиси бензоила, так как они не могут рассматриваться как растворители ПК.

Полученные в работе результаты по растворимости этанола и БФ также свидетельствуют о структурной гетерогенности оптически прозрачных пленок модифицированного ПК. Так, увеличение растворимости этанола в прозрачных пленках при 1 вес.% добавок, различающихся по природе, не согласуется с уменьшением свободного объема за счет неравновесной составляющей. Одинаковый монотонный характер спада кривых растворимости этанола после максимума (рис. 3) и увеличения растворимости БФ (рис. 4) не согласуется с существованием минимума свободного объема при 8–15 вес.% добавок. Противоречиво поведение стильбена: он уменьшает (по этанолу) и увеличивает (по БФ) свободный объем ПК.

Полученные результаты, по-видимому, следует объяснять, учитывая структурно-физические превращения ПК в момент приготовления пленок. Принято считать [7], что целый ряд аморфных полимеров даже в отсутствие модифицирующих добавок характеризуется наличием опреде-

ленной структурной микрогетерогенности: образованные макромолекулами элементарные домены могут ассоциироваться в фибриллы, а затем в супердомены, из которых складывается пространственный каркас матрицы. Вместе с тем такие системы весьма неравновесны и сохраняют способность к дальнейшему упорядочению, которое реализуется при тех или иных воздействиях на полимер, когда облегчается подвижность структурных элементов и появляется возможность их перегруппировки. Естественно предположить, что подобные явления могут происходить в рассматриваемых в настоящей работе системах под воздействием некоторых добавок при соответствующем благоприятном сочетании физико-химических и структурных свойств полимерной матрицы и добавок.

На стадии приготовления пленок может оказаться важным такое свойство, как смачиваемость элементов структуры, образующейся на конечном этапе пленкообразования, раствором модификатора в остатке растворителя. Достаточно хорошее смачивание приведет к взаимному координированию элементов с локализацией добавки в ядре образующегося ассоциата. Элементы новой структуры могут объединяться как между собой, так и с элементами исходной структуры ПК, образуя пространственную сетку с большим разнообразием структурных вариантов.

В отсутствие смачивания жидкость должна выжиматься из междоменного пространства под действием лиофобных сил в микрокапельки собственной фазы, становясь дисперсным наполнителем. На поверхности микрокапель под действием лиофобных сил образуется граничный слой из упорядоченных элементов со свойствами, отличающимися от объемных [8]. Это, с одной стороны, приведет к определенной нивелировке свойств жидкости, не имеющей сдвиговой прочности, с другой — будет способствовать разрыхлению более удаленных слоев полимера [8]. При этом температура стеклования может измениться весьма незначительно или даже вовсе не измениться, однако в результате разрыхления матрицы ослабеет ее сопротивляемость высоким нагрузкам, что выражается в снижении σ_b пленок с жидкими несовместимыми модификаторами.

В отличие от мутных, явно гетерогенных систем прозрачные пленки не содержат светорассеивающих капелек модификатора, даже если он имеет высокую температуру плавления. Это может быть обусловлено, в частности, интерференционным гашением световых волн, рассеивающихся от достаточно малых по размерам и регулярно расположенных элементов структуры. Существование такой высокой регулярности упаковки элементов в полимерных стеклах показано в работе [9] с помощью структурно-физических методов исследования.

Представление об упорядочении физической сетки под влиянием модификаторов для оптически прозрачных систем, подобных рассматриваемым нами, согласуется с данными электронно-микроскопических и ЯМР-исследований, устанавливающих факт концентрирования модификаторов между структурными элементами [5, 10]. Модификаторы влияют на размеры и распределение надмолекулярных образований. При обычной температуре тепловая подвижность молекул добавок заторможена, причем тем значительнее, чем выше антипластифицирующий эффект [10, 11].

На основании экспериментальных данных наблюдаемый характер концентрационной зависимости механических и сорбционных свойств оптически прозрачных систем можно описать следующим образом. По-видимому, самые малые количества добавок стимулируют увеличение подвижности макромолекулярных цепей и вызывают пространственно-разрозненное упорядочение элементов с некоторым общим разрыхлением исходной структуры полимера. На этой стадии модификации увеличивается растворимость этанола и в ряде случаев появляется минимум σ_b при 1–3 вес.% добавок, предшествующий максимуму в области 8–15 вес.% (рис. 2, кривые 10–12; рис. 3, кривые 1, 2) [3].

С увеличением количества добавки постепенно образуется сплошная физическая сетка с максимально возможной в каждом конкретном случае упорядоченностью надмолекулярных элементов. В этой области составов материал обладает наибольшей прочностью и жесткостью и наименьшей

способностью сорбировать пары низкомолекулярных веществ. При дальнейшем увеличении содержания модификатора избыток его уже нарушает сложившуюся упорядоченность и прочность пленок уменьшается из-за новой формы структурной гетерогенности. Масштаб наблюдаемых эффектов и конкретные концентрации добавок, соответствующие максимальному упрочнению, в общем случае могут быть различны и определяются, по-видимому, благоприятным сочетанием свойств смешиваемых компонентов.

При испытаниях пленок при обычной температуре, т. е. в условиях, когда тепловая подвижность молекул добавок значительно подавлена, механическая прочность систем определяется каркасом, сформированным из надмолекулярных элементов; вероятно, именно поэтому различие в конкретной физической природе модификаторов (твердые или жидкые вещества, собственные кристаллы, узлы макромолекулярных спивок [7]) не имеет принципиального значения, важно лишь общее свойство вышеперечисленных воздействий влиять на упорядоченность структуры. Вместе с тем при повышении температуры вследствие большей температурной чувствительности участков микрогетерогенной структуры, содержащих в своем составе низкомолекулярную или олигомерную добавку, наблюдается общее увеличение тепловой подвижности всей системы.

Стадия структурного упорядочения естественным образом отражается на способности пленок сорбировать пары спирта и БФ. Молекулы нерастворяющих сред, как известно, внедряются в аморфные полимеры по границам раздела структурных элементов [12]. Образование структур с большей упорядоченностью понижает растворимость этанола в ПК, оставляя преимущество внедряться за одиночными, а не ассоциированными молекулами. В противоположность этому в пленках со стильбеном растворимость БФ увеличивается (рис. 4). В этом случае, по всей вероятности, решетка является как бы структурно подготовленной к процессу растворения БФ. Последний сам является модификатором, его молекулы геометрически близки молекулам стильбена и могут, вероятно, обмениваться с ними в заранее сформированной решетке. В пользу этого предположения свидетельствует обнаруженное спектрофотометрически уменьшение содержания стильбена в пленках после их выдерживания в парах БФ.

В заключение можно предположить, что существование физических сеток из супердоменов и сеток, формируемых дисперсными наполнителями, а также переход от одной сетки к другой в ходе модификации или испытаний могут расширить спектр физических свойств, приводя, например, к наличию экстремумов свойств смесей с дисперсными наполнителями, нескольких максимумов [1], экстремальному характеру временных зависимостей в процессах сорбции [13].

ЛИТЕРАТУРА

1. Штаркман Б. П. Пластификация поливинилхлорида. М.: Химия, 1975.
2. Ефимов А. В., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. Докл. АН СССР, 1976, т. 230, № 3, с. 639.
3. Гаврилов Л. Б., Звонкова Е. М., Михеев Ю. А., Топтыгин Д. Я., Кербер М. Л. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 7, с. 1552.
4. Евсеенко А. Л., Тепляков В. В., Дургарьян С. Г., Наметкин Н. С. Высокомолек. соед. Б, 1979, т. 21, № 2, с. 153.
5. Чалыг А. Е., Ненахов С. А., Салманов В. А., Михайлова С. С., Толстая С. Н., Ходан А. А. Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 7, с. 1488.
6. Виноградов Г. В., Малкин А. Я. Реология полимеров. М.: Химия, 1977.
7. Белоконь З. С., Скоробогатова Н. Я., Грибкова Н. Я., Аржаков С. А., Бакеев Н. Ф., Козлов П. В., Кабанов В. А. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 12, с. 2772.
8. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977.
9. Скоробогатов А. Е., Аржаков С. А., Бакеев Н. Ф., Кабанов В. А. Докл. АН СССР, 1973, т. 211, № 1, с. 151.
10. Хозин В. Г., Фаррахов А. Г., Чистяков В. А., Прокопьев В. П., Воскресенский В. А. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 10, с. 2293.
11. Маклаков А. И., Маклаков А. А., Темников А. Н., Теплов Б. Ф. Высокомолек. соед. А, т. 20, № 6, с. 1325.

12. Сошко А. И., Спас Я. М., Тынный А. Н. Физ.-хим. механика материалов, 1968, т. 4, № 5, с. 578.
13. Астрина В. А., Разумова Л. Л., Шагалова А. В., Власов О. В., Сагалаев Г. В., Заиков Г. Е. Высокомолек. соед. А, 1978, т. 20, № 2, с. 342.

Московский химико-технологический
институт им. Д. И. Менделеева

Поступила в редакцию
9.XI.1982

ON PHYSICAL MODIFICATION OF POLYCARBONATE

*Zvonkova Ye. M., Mar'in A. P., Mikheev Yu. A.,
Kerber M. L., Toptygin D. Ya.*

Summary

The influence of compatible and incompatible with polycarbonate compounds on properties of films: the forced elasticity limit, the modulus of elasticity, sorptional capacity towards the ethanol and benzophenon vapors has been studied. The effect of non-monotonic change of mechanical properties observed for compatible components is practically absent for the system consisting of incompatible compounds.