

3. Makarand J. J. Appl. Polymer Sci., 1981, v. 26, № 11, p. 3945.  
4. Комащенко В. Н., Майстренко А. С., Марченко А. И., Фурсенко В. Д., Шумейко Б. В. В кн.: Полупроводниковая техника и микроэлектроника. Киев: Наукова думка, 1974, вып. 16, с. 33.

Институт физико-органической химии  
и углехимии АН УССР

Поступила в редакцию  
10.I.1983

УДК 541.64:539.55

## ОСОБЕННОСТИ ПРОЯВЛЕНИЯ ВЯЗКОУПРУГИХ СВОЙСТВ В МОДИФИЦИРОВАННОМ ПОЛИКАРБОНАТЕ

Звонкова Е. М., Звонков В. В., Кудрявцев В. Ф.

В последние годы предложен целый ряд гипотез [1–11] для объяснения эффектов так называемой «антипластификации», однако механизм этого интересного явления до сих пор до конца неясен. При анализе известных литературных данных обращает на себя внимание тот факт, что наиболее отчетливо и полно эффекты антипластификации выражены при исследовании динамических механических свойств пластифицированных полимеров. Это обстоятельство позволяет предположить, что в проявлении антипластификации важную роль играют характер и глубина протекания релаксационных процессов, которые в определенных условиях под действием пластификаторов могут существенно меняться и тем самым в значительной мере определять конечные свойства материалов. Эта область успешно развивается отечественной наукой в большой степени благодаря исследованиям Перепечко с сотр., и, по-видимому, именно в этом направлении следует ожидать обнаружения новых интересных закономерностей, которые могут быть полезными для понимания механизма антипластификации в целом. На наш взгляд, особый интерес представляет случай, когда система образована полимером и пластификатором, имеющими близкое химическое строение.

В настоящей работе изучены механические свойства и вязкоупругое поведение поликарбоната на основе бисфенола А (ПК), пластифицированного хлорированным олигокарбонатом (ОКХ).

Использовали ПК с  $M_n=3,5 \cdot 10^4$ . В полимерную матрицу в концентрациях 0–40 вес. % вводили олигокарбонат на основе тетрахлордиана с  $M=2500$ . Исследовали аморфные пленочные образцы, полученные как методом полива из совместного раствора ПК и ОКХ в метиленхлориде, так и компрессионным прессованием смесей компонентов при 523 К и давлении 15 МПа.

Оптические характеристики пленок в ближней УФ- и видимой области изучали на спектрофотометре MPS-50L.

Прочностные показатели (предел вынужденной эластичности  $\sigma_b$ , модуль упругости  $E$  и относительное удлинение при разрыве  $\varepsilon_b$ ) в статических условиях определяли на динамометре Поляни при 293 К и скорости деформирования  $1,5 \cdot 10^{-4}$  м/с.

Параметры, характеризующие динамические механические свойства (динамический модуль упругости  $G'$ , тангенс угла механических потерь  $\tan \delta$  и низкочастотную скорость сдвиговых волн  $C$ ), измеряли, пользуясь методом свободных крутильных колебаний, в интервале температур 77–453 К на частотах  $\sim 0,2$  и  $\sim 2,5$  Гц.

Термомеханические испытания проводили на приборе Журкова под действием одноосного растягивающего напряжения 2 МПа при скорости подъема температуры 1–2 град/мин.

Прежде всего необходимо отметить, что исследованные композиции в достаточно широком диапазоне составов (до 30 вес. % ОКХ) были прозрачны и имели единственную температуру стеклования  $T_g$ , которая монотонно снижалась по мере увеличения содержания пластификатора (рис. 1). При достижении концентрации олигокарбоната 30 вес. % пленки мутнели вследствие фазового расслоения компонентов.

На рис. 2 представлено изменение статических механических характеристик, а на рис. 3 и 4 – изменение динамических механических показателей пленок в зависимости от концентрации пластификатора. Отчетливо видно, что олигокарбонат оказывает на ПК значительное антипластифицирующее действие (в стеклообразном состоянии с ростом содержания ОКХ существенно повышаются прочность, динамический и статический модули упругости, растет скорость звука, снижается разрывное удлинение, меняются положение и амплитудные значения пика потерь в области  $\beta$ -ре-

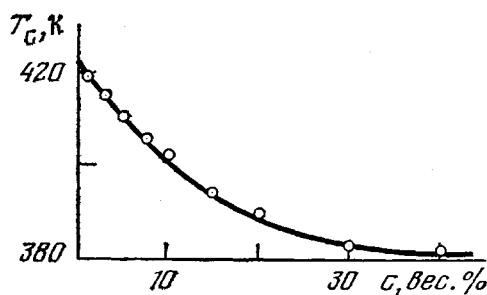


Рис. 1

Рис. 1. Изменение температуры стеклования в зависимости от концентрации олигокарбоната

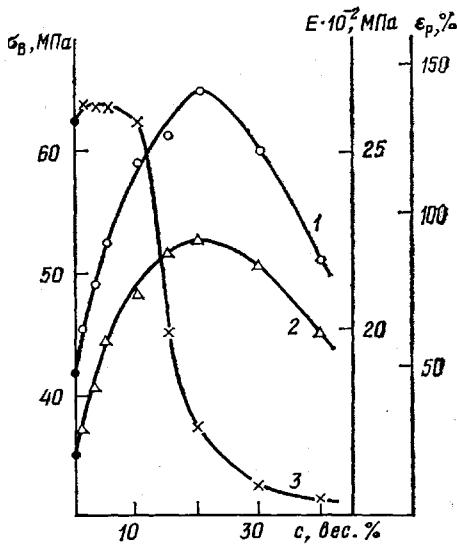


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость деформационно-прочностных характеристик  $\sigma_b$  (1),  $E$  (2) и  $\varepsilon_p$  (3) от концентрации олигокарбоната

лаксации и т. п.). Следует отметить, что перечисленные выше эффекты в той или иной степени свойственны большинству известных из литературы антипластифицированных систем, однако в нашем случае обращает на себя внимание ряд особенностей вязкоупругого поведения композиций, причем некоторые из них обнаружены, по-видимому, впервые. Прежде всего это относится к необычной зависимости  $G'$  от концентрации пластификатора. Установлено, что с изменением концентрации ОКХ динамический модуль упругости меняется лишь в строго определенном интервале температур (123–428 К), тогда как вне этого интервала значения  $G'$  практически постоянны и не зависят от концентрации олигокарбоната (рис. 3).

Особенно интересно и необычно такое поведение пластифицированного полимера в области плато высокой эластичности (рис. 3, б), поскольку обычно в этой области значения  $G'$  заметно меняются с ростом концентрации пластификатора. Для объяснения обнаруженной зависимости следует вспомнить, что как раз именно в диапазоне температур 123–428 К для ПК возможно протекание достаточно интенсивных релаксационных процессов, а вне этого интервала релаксационный спектр «выморожен». Полученные результаты показывают, что при  $T < 123$  и  $T > 428$  К вместе с релаксационным спектром «вымораживается» и антипластификация. С учетом этого обстоятельства становится очевидным, что нами обнаружен и изучен случай, когда практически в чистом виде проявилась сильнейшая

взаимообусловленность явления антипластификации с интенсивностью и характером протекания релаксационных процессов. Надо полагать, что возможность проявления этого эффекта обусловлена удачным сочетанием и близостью химического строения выбранных объектов исследования.

Наряду с этим установлено, что в модифицированном ПК пик потерь, соответствующий стеклованию, расщепляется на две составляющие (рис. 4). Для чистого ПК этого не наблюдалось. Кроме того, с ростом содержания олигокарбоната происходит расширение температурного интервала стеклования и пиков потерь в области  $\alpha$ -релаксации и одновремен-

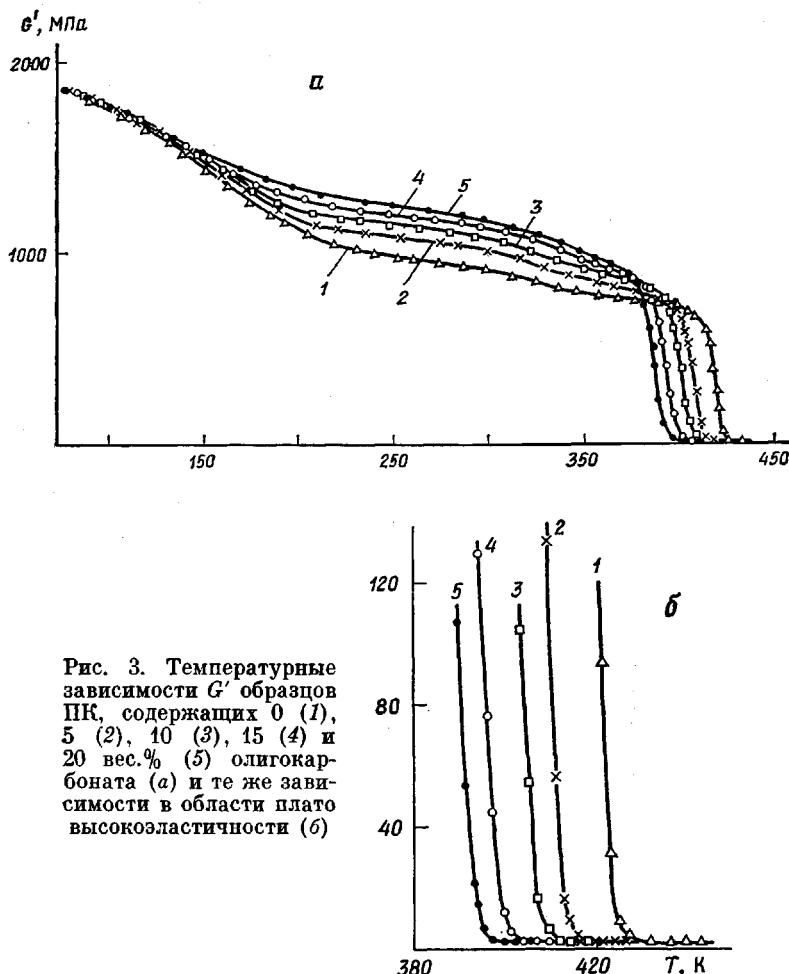


Рис. 3. Температурные зависимости  $G'$  образцов ПК, содержащих 0 (1), 5 (2), 10 (3), 15 (4) и 20 вес.% (5) олигокарбоната (а) и те же зависимости в области плато высокозластичности (б)

но возрастание интенсивности промежуточного пика потерь ПК, расположенного вблизи 343 К (рис. 4). Характерно также, что в области совместимости компонентов линейное снижение  $T_c$  (пропорционально концентрации пластификатора) происходит лишь на начальных этапах, а по мере приближения к пределу совместимости темп снижения  $T_c$  существенно замедляется (рис. 1). Эффективность пластификатора как бы меняется в ходе модификации.

Совокупность отмеченных особенностей свидетельствует о явной микронеоднородности систем, содержащих пластификатор, что может быть вызвано существованием в них упорядоченных микрообластей, превышающих обычные для гомогенных смесей плотностные и температурные флуктуации состава. Очевидно, в таких системах релаксационные процессы сопровождаются структурными изменениями, и для полного описания

явления антипластификации необходимо привлечь представления об изменении надмолекулярной структуры полимера под действием пластификатора. В этой связи весьма показательна обнаруженная нами мультиплетность  $\alpha$ -пика. Расщепление пиков шоттер в области стеклования довольно характерно для кристаллических, сетчатых, наполненных полимеров [8, 12–15], что объясняется их заведомой структурной гетерогенностью. Расщепление  $\alpha$ -пика в изученных нами системах ПК–ОКХ подтверждает протекание в них структурных перестроек и возникновение в матрице полимера упорядоченных микрообластей, плотности которых

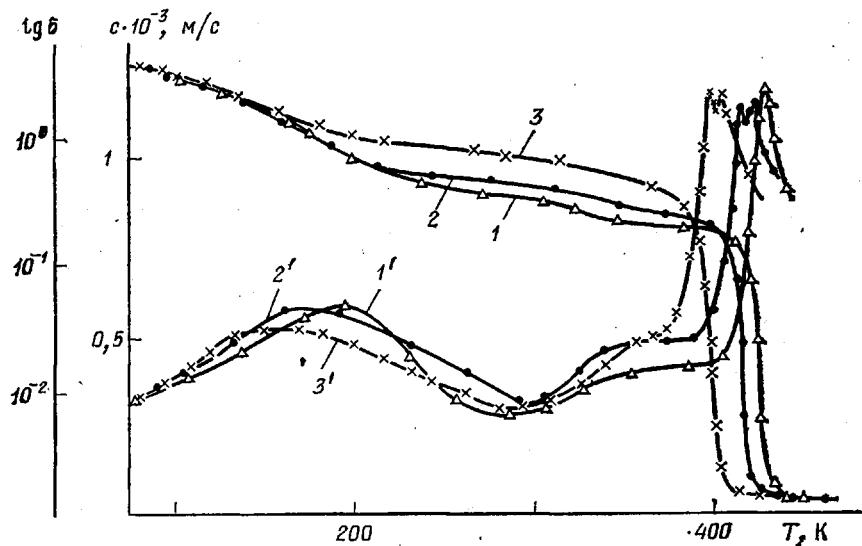


Рис. 4. Температурные зависимости скорости звука  $C$  (1–3) и тангенса угла механических потерь  $\operatorname{tg} \delta$  ( $1'-3'$ ) для композиций, содержащих 0 (1, 1'), 5 (2, 2') и 15 вес.% (3, 3') олигокарбоната

отличаются настолько, что позволяют фиксировать их раздельно на кривой механических потерь.

К аналогичным выводам приводит рассмотрение и остальных отмеченных выше особенностей вязкоупругого поведения.

Представленные данные показывают, что, несмотря на оптическую прозрачность и наличие единственной  $T_c$ , зависящей от состава, такие аморфные системы нельзя считать структурно-гомогенными. Необходимо предположить возникновение в них микронеоднородности на надмолекулярном уровне и ее постепенное увеличение (вплоть до фазового разделения) с ростом концентрации пластификатора. Следовательно, при объяснении эффектов антипластификации необходимо учитывать два важных фактора: изменение под действием пластификаторов характера и интенсивности релаксационных процессов и образование определенного уровня микрогетерогенности структуры, формирование которой облегчается в условиях изменившегося релаксационного спектра. По-видимому, это одно из возможных проявлений (причем весьма наглядное) упорядоченности структуры в пределах аморфного состояния, основополагающая идея о возможности существования которой применительно к аморфным полимерам впервые была выдвинута советскими учеными [16].

Авторы благодарят В. П. Кузьмина за проведение динамических механических испытаний и И. И. Перепечко за полезные советы и замечания.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Robeson L. M., Faucher J. A. J. Polymer Sci. B, 1969, v. 7, № 1, p. 35.
2. Pezzin G., Ajroldi G., Garbuglio C. J. Appl. Polymer Sci., 1967, v. 11, № 12, p. 2553.
3. Bohn L. Kunststoffe, 1963, B, 53, № 11, S. 826.
4. Jackson W. J., Caldwell J. R. Advances chem. Ser., 1965, v. 48, № 2, p. 185.
5. Jackson W. J., Caldwell J. R. J. Appl. Polymer Sci., 1967, v. 11, № 2, p. 211, 227.
6. Litt M. H., Tobolsky A. V. J. Macromol. Sci. Phys., 1967, v. 1, № 3, p. 433.
7. Hata N., Yamauchi R., Kumanatani Ju. J. Appl. Polymer Sci., 1973, № 7, p. 2173.
8. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973. 295 с.
9. Makaruk L. J. Appl. Polymer Sci., 1979, v. 23, № 5, p. 1935.
10. Хозин В. Г., Фаррахов А. Г., Воскресенский В. А. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 8, с. 1757.
11. Штаркман Б. П. Пластификация поливинилхлорида. М.: Наука, 1975. 248 с.
12. Boyer R. F. J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1975, № 50, p. 189.
13. Ремизова А. А., Кулешов И. В., Новиков Н. А. Ж. физ. химии, 1976, т. 50, № 3, с. 787.
14. Шошина В. И., Еникеева А. К., Лукашов А. В., Никонович Г. В., Перепечко И. И., Усманов Х. У. Докл. АН ССР, 1982, т. 266, № 1, с. 180.
15. Старцева Л. Т., Перепечко И. И., Машинская Г. П., Аверкина Н. К. Механика композитных материалов, 1981, № 6, с. 1117.
16. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. Краткие очерки по физикохимии полимеров. М.: Химия, 1967. 232 с.

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

Поступила в редакцию  
20.I.1983

УДК 541(64+24)

## РАСЧЕТ ЗАВИСИМОСТИ ПОВЕРХНОСТНОЙ ЭНЕРГИИ ПОЛИМЕРОВ ОТ ИХ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ

*Притыкин Л. М., Емельянов Ю. В., Стешенко Н. И.,  
Геци И.*

Зависимость поверхностной энергии полимеров от их ММ определяет закономерности изменения многих практически важных свойств высокомолекулярных соединений и поведения композиционных материалов на их основе. Известные подходы к поиску вида функции  $\sigma(M)$  базируются главным образом на концепции Фокса – Флори [1], связывающей любую характеристику макромолекулы с ее ММ двучленом

$$X = X_\infty - k_x/M \quad (1)$$

( $X_\infty$  – характеристика бесконечно длинной цепи,  $k_x$  – полуэмпирическая константа), справедливым, когда  $X$  представляет собой объемное [2], но не поверхностное [3, 4] свойство. Не отказавшись от канонической формы двучлена (1), Легран и Джейнс по аналогии с описанием решеточных моделей полимерных жидкостей [5] в предположении плотной упаковки сферических молекул ввели в знаменатель показатель степени 2/3, получив эмпирическое уравнение [6]

$$\sigma = \sigma_\infty - k_\sigma / M^{2/3} \quad (2)$$

Настоящее сообщение посвящено попытке установить форму зависимости  $\sigma(M)$ . Наиболее приемлемым для этой цели представляется [7] исходить из связи поверхностной энергии полимеров с их рефрактометрическими характеристиками, легко определяемыми для полимерологов любой ММ [8]

$$\sigma = \frac{(n^2 - 1)^{1/2} (\sum_i \Delta E_i)^{1/2}}{A^{1/2} k_0^{1/2} [(n^2 + 2) \sum m_i a_i r_i]^{1/2}}, \quad (3)$$

где  $n$  – показатель преломления;  $k_0$  – коэффициент мольной упаковки;  $m$ ,  $a$  и  $r$  – соответственно число, атомная масса и удельная рефракция