

со скоростью 5 град/мин, выдерживали реакционную смесь при этой температуре в течение 7 ч и высаждали в метанол. Полимер отфильтровывали, экстрагировали метанолом, сушили в вакууме при 100°. Выход полимеров количественный. Вязкостные характеристики их определяли при 25° для растворов 0,05 г полимера в 10 мл конц. H_2SO_4 или смеси ТХЭ : фенол.

ЛИТЕРАТУРА

1. Русанов А. Л. Успехи химии, 1979, т. 48, № 1, с. 115.
2. Кравченко Т. В., Даалишвили Т. И., Романова Т. А., Ткачева Г. Д. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 11, с. 852.
3. Коршак В. В., Русанов А. Л., Берлин А. М., Фидлер С. Х., Адырхаева Ф. И. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 1, с. 68.
4. Берлин А. А., Лиогонький Б. И., Шамраев Г. М. Успехи химии, 1971, т. 40, № 3, с. 513.
5. Коршак В. В., Русанов А. Л., Берлин А. М., Фидлер С. Х., Лившиц Б. Р., Дымшин Т. Х. Силютина Л. Н., Блинов В. Ф. Высокомолек. соед. А, 1979, т. 21, № 3, с. 657.

Институт элементоорганических
соединений им. А. Н. Несмейanova
АН СССР

Поступила в редакцию
8.X.1983.

УДК 541.64:539.217*

КОРРЕЛЯЦИЯ МЕЖДУ ПЛОТНОСТЬЮ И ПРОНИЦАЕМОСТЬЮ ПОЛИКАРБОНАТА

Музовская Н. Ю., Малкин А. Я.

Хорошо известно, что проницаемость (как и другие диффузионные характеристики) полимерных материалов зависит от особенностей и деталей строения материала и тем самым от предыстории его получения. Вообще говоря, связанные с этим эффекты укладываются в представление о роли кристалличности и надмолекулярной организации полимера в проявлении его физико-механических и физико-химических свойств. Об этом в литературе имеется большое количество разнообразных, но не всегда однозначно трактуемых экспериментальных данных и качественных наблюдений [1]. Тем не менее вопрос об относительной роли этих факторов, а также о том, какой параметр, характеризующий структуру материала, является определяющим, остается открытым.

В связи с этим поставлена настоящая работа, целью которой было изучение влияния предыстории получения пленок поликарбоната (ПК) на их проницаемость по отношению к гелию. Конкретной же задачей явилось сопоставление диффузионных характеристик образцов ПК, полученных различными методами, а также образцов, подвергнутых обработке при разных температурах в течение различного времени. Необходимо было выяснить, является ли плотность единственным фактором, однозначно определяющим процессы переноса, поскольку можно предполагать, что из-за различия режимов приготовления образцов соотношение между их кристалличностью и степенью развитости надмолекулярной структуры будет различным.

В работе использовали отечественный ПК марки ПК-5 с $M=3,0 \cdot 10^4$, определенной вискозиметрическим методом.

Исходные пленочные образцы получали методом полива из раствора ПК в метиленхлориде, а также прессованием из расплава. Частично-кристаллические пленки получали путем медленного испарения растворителя из 5%-ного раствора ПК в метиленхлориде, варьируя скорость удаления растворителя. Образцы пленок с целью удаления остаточных количеств растворителя сушили под вакуумом до постоянного веса при 323 К.

Степень кристалличности исследуемых пленок определяли по дифракции рент-

геновых лучей на приборе ДРОН-1¹ с использованием $\text{CuK}\alpha$ -излучения (100 имп/с). Скорость сканирования 2 град/мин.

Плотность образцов определяли пикнометрическим методом с точностью до 0,05%.

Физико-механические свойства пленок (предел прочности σ_p и разрывное удлинение ϵ) определяли на разрывной машине «Strograf» при скорости движения захватов 50 мм/мин.

Термообработку пленочных образцов проводили в воздушном термостате при 393 и 413 К. Максимальная экспозиция составила 100 ч.

Проницаемость пленочных образцов изучали методом стационарного потока [2] с использованием датчика по сечениям ионизации [3].

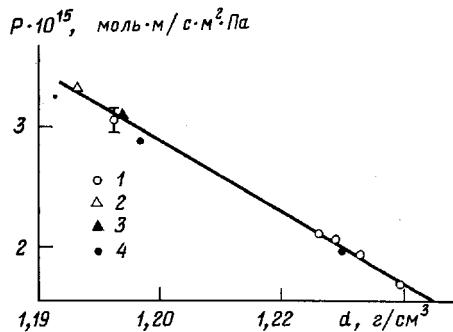


Рис. 1

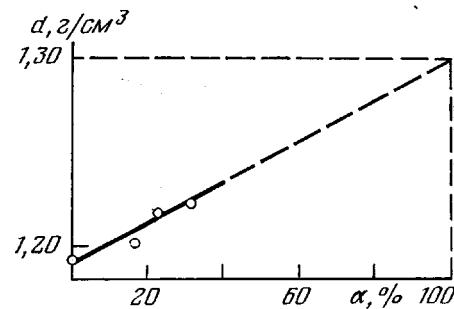


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость проницаемости ПК по отношению к гелию от плотности: 1 – пленки, полученные поливом из раствора; 2 – прессованные пленки; 3 – образцы, хранившиеся в течение 1 г; 4 – отожженные пленки

Рис. 2. Взаимосвязь между плотностью и степенью кристалличности ПК

Сводкой полученных экспериментальных данных является рис. 1, на котором приведены значения проницаемости P по гелию для трех серий образцов: пленок, полученных поливом из раствора (аморфной и кристаллических), пленок, подвергнутых температурной обработке (413 К, 100 ч), а также пленок, полученных прессованием из расплава с последующим быстрым охлаждением (образцы, аморфизованные в максимальной степени). Для сравнения приведем литературные значения коэффициентов проницаемости ПК по гелию (моль·м)/(с·м²·Па): $3,3 \cdot 10^{-15}$ для аморфного полимера [4] и $2,7 \cdot 10^{-15}$ для кристаллического [1]. В качестве параметра, по которому проводилось сравнение образцов, было использовано значение плотности d . Как видно из представленных данных (рис. 1), зависимость коэффициентов газопроницаемости от плотности полимера в исследованном довольно широком интервале носит линейный характер, причем точки, отвечающие различным условиям приготовления образцов, ложатся на единую зависимость. Последнее свидетельствует о том, что только плотность является контролирующим параметром, определяющим характер упаковки ПК и его проницаемость. Можно полагать, что линейная зависимость проницаемости от плотности эквивалентна такой же зависимости проницаемости от степени кристалличности α , поскольку плотность пропорциональна степени кристалличности (рис. 2). Зависимость d от α позволяет оценить плотность кристаллита, если ее экстраполировать к 100%-ной степени кристалличности. Известно [5], что плотность кристаллов ПК составляет $1,30 \text{ г}/\text{см}^3$. Формально так и получается при экстраполяции зависимости $d(\alpha)$ на рис. 2 к $\alpha=100\%$. Однако определять значения P по экстраполированной зависимости $P(d)$ к $d=1,30 \text{ г}/\text{см}^3$ нельзя, так как в действительности, начиная со степени кристалличности 25–30%, газопроницаемость ПК резко возрастает. Это связано с новым фактором –

¹ Эти измерения выполнены Л. Г. Казарян, за что авторы выражают ей благодарность.

нарушением сплошности матрицы, по которой идет перенос, и с появлением в ней микродефектов.

Проницаемость термообработанных образцов снижается по сравнению с исходными значениями, причем происходит это в соответствии с изменениями плотности образцов. Структурные изменения в полимере, происходящие при его термообработке, естественно, сказываются на его физико-механических свойствах. Так, относительное удлинение при разрыве для исследуемых образцов снижается со 160 до 50% (таблица) уже после 48 ч выдержки при 413 К.

Высокотемпературная выдержка ПК при 393–413 К моделирует длительное старение полимера при более низкой температуре, причем имеет место соответствие изменений коэффициентов проницаемости при кратко-

Влияние термообработки (413 К, 48 ч) на свойства ПК-пленки

Образец ПК	d , г/см ³	σ_p , МПа	ε , %	$P \cdot 10^{15}$, моль· ·М/с·м ² ·Па
Аморфные образцы				
Исходный	1,1963	62	160	3,1
Термообработанный	1,1980	85	50	2,9
Кристаллические образцы ($\alpha=20\%$)				
Исходный	1,2143	68	30	2,0
Термообработанный	1,2153	75	1,5	1,9

временном высокотемпературном и долговременном низкотемпературном старении, если в обоих случаях за определяющий фактор принимать изменение плотности. Это видно из рис. 1. Поэтому высокотемпературное старение ПК при 393–413 К может использоваться как метод ускоренного испытания в отношении изменения газопроницаемости.

Таким образом, параметром, однозначно характеризующим проницаемость ПК по гелию, является его плотность, которая, очевидно, адекватно передает особенности аморфно-кристаллической структуры ПК безотносительно его предыстории и, видимо, деталей надмолекулярной организации применительно к явлениям газопереноса. Плотность служит однозначной характеристикой проницаемости ПК до тех пор, пока в нем не появятся микродефекты и, безусловно, до тех пор, пока плотности его аморфной и кристаллической компонент остаются неизменными.

ЛИТЕРАТУРА

1. Васенин Р. М., Бабаевский П. Г., Чалых А. Е. Пласт. массы, 1977, № 4, с. 20.
2. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979, с. 303.
3. Музовская Н. Ю., Тихомирова Н. С., Малкин А. Я. Производство и переработка пластических масс и синтетических смол. М.: НИИТЭХИМ, 1983, № 1, с. 39.
4. Калинчев В. А. Пласт. массы, 1972, № 1, с. 68.
5. Шнелл Г. Химия и физика поликарбонатов. М.: Химия, 1967, с. 151.

Научно-производственное
объединение «Пластмассы»

Поступила в редакцию
10.X.1983