

УДК 541.64:539.3

**МЕХАНИЧЕСКИЕ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА
ПОЛИКАРБОНАТА, МОДИФИЦИРОВАННОГО
КРИСТАЛЛИЧЕСКИМ СТИЛЬБЕНОМ**

Звонкова Е. М.

Изучена возможность модификации свойств аморфного поликарбоната кристаллическим стилем. Исследованы оптические, деформационно-прочностные, термомеханические, динамические механические и сорбционные свойства композиций. Установлена частичная совместимость компонентов и антипластифицирующая активность стилема по отношению к поликарбонату. Характер изменения механических и сорбционных показателей связан с особенностями физической структуры модифицированных систем.

В последние годы много внимания уделяется так называемой «антипластификации». Это явление, заключающееся в своеобразном изменении ряда свойств (прежде всего модуля упругости) некоторых пластифицированных полимеров, заслуживает всестороннего изучения, поскольку оно интересно не только с научной, но и с практической точки зрения. Известно немало работ [1–14], в которых обсуждаются возможные механизмы антипластификации, однако практически отсутствуют публикации, где бы сколько-нибудь подробно рассматривалось антипластифицирующее действие на аморфный полимер кристаллического компонента. Между тем обнаружение и изучение таких систем представляет интерес.

В настоящей работе исследованы механические и сорбционные свойства типичного представителя аморфных полимеров — поликарбоната (ПК), антипластифицированного кристаллическим стилем.

Использовали ПК на основе бисфенола А с $M=3,5 \cdot 10^4$. В полимерную основу в концентрациях 0–20 вес.% вводили кристаллический стилем ($M=180$; $T_{\text{пл}}=397$ К). Аморфные пленки для испытаний готовили либо быстрым испарением растворителя из совместного раствора ПК и добавки в метиленхлориде, либо горячим прессованием при 523 К и давлении 15 МПа тщательно высущенных смесей.

Пленки, полученные методом полива, вакуумировали при 293 К до практически полного отсутствия следов растворителя. Для предотвращения кристаллизации компонентов при прессовании расплав быстро охлаждали под давлением.

Статические механические характеристики пленок (модуль упругости E , предел вынужденной эластичности σ_b и относительное удлинение при разрыве ε_r) определяли из изотерм растяжения, которые регистрировали автоматически на динамометре Поляни при 293 К и постоянной скорости перемещения зажима $1,5 \cdot 10^{-4}$ м/с. Использовали образцы размером $22 \times 5 \times 0,07$ мм. Модули упругости определяли в области деформаций, не превышающих 2%, т. е. в линейной области. Для исключения влияния масштабного фактора использовали образцы строго одинаковой толщины. При расчетах применяли данные, полученные не менее чем из 15 параллельных испытаний.

Динамические механические свойства композиций (динамический модуль упругости G' , тангенс угла механических потерь $\tan \delta$ и низкочастотную скорость распространения сдвиговых волн C) изучали с помощью торсионного маятника в режиме свободно затухающих крутильных колебаний при частоте 1 Гц в интервале температур 77–453 К на образцах в виде полосок размером $10 \times 1 \times 0,1$ см.

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

Оптические характеристики пленок определяли на спектрофотометре MPS-50L в диапазоне длин волн 250–700 нм.

Структуру пленок исследовали на дифрактометре ДРОН-1 и на поляризационном микроскопе МИН-8.

Сорбцию этанола исходными и модифицированными пленками изучали методом ИК-спектроскопии на приборе Specord IR. Исследуемые образцы выдерживали в

атмосфере паров спирта при 293 К до полного насыщения, фактически в течение вре-
мени, вдвое превышающего длительность процесса, по завершении которого концен-
трация сорбированного этанола переставала изменяться во времени [15]. Равновесное
содержание сорбата определяли по полосам поглощения при 3650 и 3480 см⁻¹, харак-
терным для изолированных и ассоциированных ОН-групп соответственно.

Визуальное и спектрофотометрическое исследование образцов показало, что в
достаточно широком концентрационном интервале (до 20 вес.% стильтбена) незави-
симо от способа получения модифицированные пленки сохраняют высокую прозрач-
ность, присущую пленкам из чистого ПК. Наблюдения прозрачных систем в поляри-
зационном оптическом микроскопе не обнаружили каких-либо признаков кристалли-
зации или осаждения добавки. Аморфное состояние систем подтверждено также ме-
тодом рентгеноструктурного анализа. Разделение фаз наступает при содержании
стильбена 20 вес.%, что однозначно фиксируется как по помутнению пленок, так и
по появлению способности деполяризовать поляризованный свет.

Термомеханические и динамические механические испытания про-
зрачных композиций позволили установить, что стильтбен оказывает на
ПК ярко выраженное пластифицирующее действие. Это проявляется в
существенном понижении T_c по мере увеличения концентрации добавки
(рис. 1). Согласно современным представлениям [16–18], одновременное
сочетание двух факторов — оптической прозрачности систем и единствен-
ной T_c , зависящей от состава, — является однозначным свидетельством
совместимости компонентов. Поэтому полученные нами эксперименталь-
ные данные дают веское основание говорить о способности аморфного ПК
и кристаллического стильтбена в определенном интервале составов обра-
зовывать совместимые смеси.

На рис. 2 представлено изменение деформационно-прочных свойств пленок ПК в зависимости от концентрации добавки. Видно, что в присутствии стильтбена прочность и модуль упругости ПК увеличиваются, а разрывное удлинение уменьшается, т. е. наблюдается типичный эф-
фект антипластификации. Антипластифицирующее действие стильтбена подтверждается также данными динамических механических измерений, которые представлены на рис. 3. Отчетливо видно, что введение стильтбена существенно изменяет вязкоупругие характеристики ПК (в стеклообразном состоянии заметно увеличивается C , G' , изменяются положение и
интенсивность низкотемпературного пика $\text{tg } \delta$).

При содержании стильтбена в пленках в количестве 1 вес.% характер-
но наличие минимума модуля упругости E и прочности σ_b , который с уве-
личением концентрации стильтбена постепенно сменяется максимумом в
области концентраций 8–15 вес.%, после чего E и σ_b снова снижаются
(рис. 2).

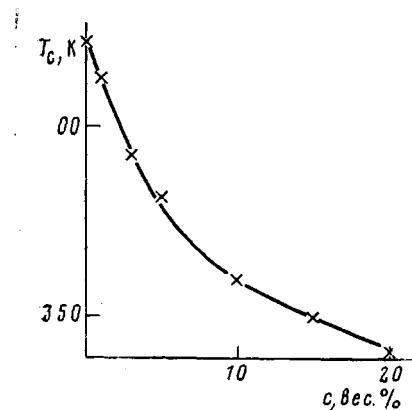


Рис. 1

Рис. 1. Изменение температуры стеклования в зависимости от концентрации стильт-
бена в пленках ПК

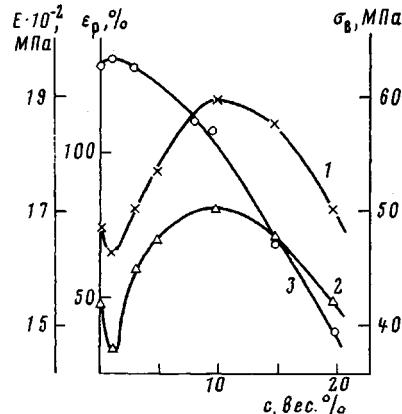


Рис. 2

Рис. 2. Зависимости модуля упругости E (1), предела вынужденной эластичности
 σ_b (2) и относительного удлинения при разрыве ϵ_p (3) от концентрации стильтбена

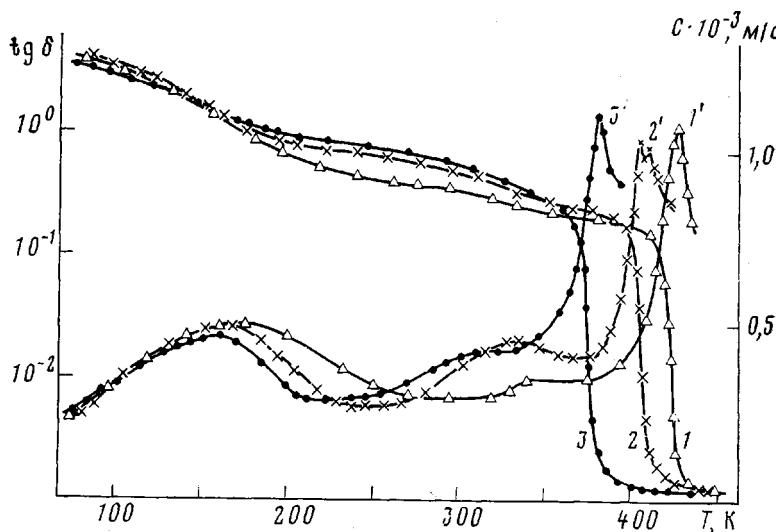


Рис. 3. Температурные зависимости скорости звука C (1–3) и тангенса угла механических потерь $\operatorname{tg} \delta$ (1'–3') для композиций, содержащих 0 (1, 1'), 3 (2, 2') и 10 вес.% стильтбена (3, 3')

Такой экстремальный характер изменения механических свойств обычно характерен для смесей, упрочненных дисперсными наполнителями и обладающих явной гетерогенностью [19]. В нашем случае немонотонное изменение свойств наблюдается для композиций, которые по общепринятым критериям (прозрачность, наличие единственной T_c , зависящей от состава, отсутствие каких-либо признаков кристаллизации компонентов и т. п.) вполне соответствуют гомогенным. Это обстоятельство наводит на мысль, что рассматриваемые системы, несмотря на кажущуюся гомогенность, все же обладают определенной структурной микронеоднородностью. По-видимому, можно предположить, что в концентрационной области, предшествующей фазовому расслоению, существуют упорядоченные мицроздоны с повышенной плотностью упаковки макромолекул.

Для проверки этого предположения представляло интерес изучить и сопоставить способность чистых и модифицированных пленок ПК к сорбции низкомолекулярных веществ, поскольку величина сорбции весьма чувствительна к структурным изменениям в ходе модификации. С этой целью была изучена равновесная растворимость этанола в ПК-пленках с различным содержанием модифицирующей добавки.

На рис. 4 представлено изменение равновесного содержания сорбированного этанола (кривая 1), а также изменение оптической плотности полос поглощения одиночных молекул спирта (кривая 2) и ассоциатов молекул (кривая 3) в зависимости от концентрации стильтбена в пленках ПК. Полученные кривые, как и в случае деформационно-прочностных показателей (рис. 2), имеют экстремальный характер, что свидетельствует о сложном изменении сорбционных свойств модифицированного ПК. Так, количество растворенного спирта несколько возрастает при 1 вес.% добавки, а затем по мере увеличения содержания стильтбена уменьшается до практически постоянного значения, существенно более низкого по сравнению с таковым для исходного ПК. Сопоставляя эти данные с результатами, приведенными на рис. 2, можно заметить, что между ними наблюдается хорошая корреляция. При этом в модифицированном ПК растворяются преимущественно одиночные молекулы этанола (рис. 4, кривая 2), а доля ассоциатов, связанных водородной связью, существенно меньше (кривая 3). При концентрации стильтбена 3 вес.% наблюдается инверсия — преобладание количества сорбированных ассоциатов молекул спирта по сравнению с одиночными молекулами, имеющее место при 1 вес.% стильтбена, сменяется противоположным соотношением величин при 3 вес.% добавки.

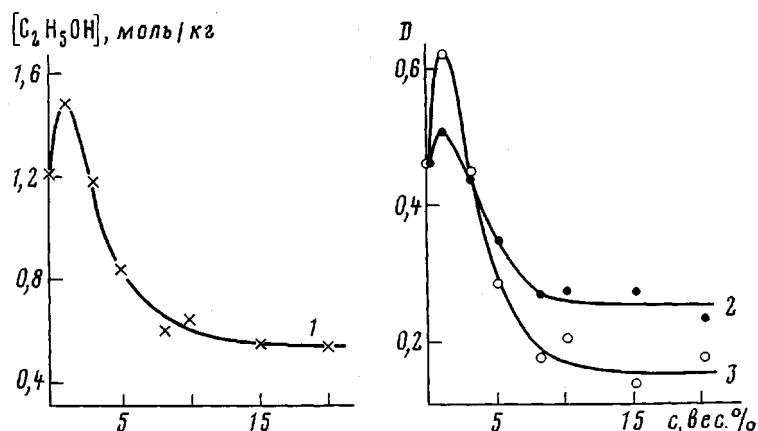


Рис. 4. Зависимость равновесной сорбции этанола (1), а также оптической плотности полос поглощения одиночных молекул (2) и ассоциатов молекул (3) этанола от концентрации стильтбена в пленках ПК

Полученные данные свидетельствуют в пользу высказанного предположения о том, что в присутствии определенных количеств стильтбена в пленках формируется более упорядоченная по сравнению с исходной надмолекулярная структура с повышенной плотностью упаковки макромолекул. В этом случае немонотонный характер изменения механических и сорбиционных свойств получает логичное объяснение. Некоторое разрыхление исходной структуры ПК при малом содержании стильтбена (1 вес. %) обусловливает увеличение растворимости этанола и снижение прочности и модуля упругости. Последующее уменьшение равновесной растворимости спирта и улучшение прочностных характеристик вызвано формированием более упорядоченных, плотноупакованных надмолекулярных агрегатов. При этом структурное упорядочение достаточно существенно, поскольку между элементами структуры могут внедриться главным образом одиночные, а не ассоциированные молекулы этанола (рис. 4, кривые 2, 3). Существенное увеличение доли сорбированных ассоциатов молекул спирта в пленках с малым содержанием стильтбена по сравнению с одиночными, вероятно, связано с таким разрыхлением структуры на этом этапе модификации, когда размер неплотностей упаковки достаточен для проникновения в них довольно крупных ассоциатов молекул этанола. Постепенное формирование структур с более плотной упаковкой, происходящее по мере роста концентрации стильтбена, обусловливает обратную картину — содержание сорбированных одиночных молекул становится больше, чем количество молекул, связанных водородной связью.

Снижение σ_b и E при содержании стильтбена, превышающем 15 вес. %, очевидно, связано с начинающимся расслоением системы и выделением стильтбена в собственную фазу.

Допустив реальность определенного уровня микрогетерогенности в модифицированных пленках, становится также возможным объяснить особенности вязкоупругого поведения систем, замеченные при динамических механических испытаниях. Так, было обнаружено, что под действием стильтбена в ряде случаев происходит расщепление на две составляющие и некоторое снижение интенсивности пика $\text{tg } \delta$ в области α -релаксации, а также возрастание амплитуды промежуточного пика, расположенного вблизи 343 К (рис. 3, кривая 2'). Аналогичное поведение (причем в еще более отчетливой форме) было обнаружено ранее для систем ПК — хлорированный олигокарбонат [20]. Отмеченные особенности, по-видимому, не случайны и являются естественным следствием зарождения и развития в полимерной матрице упорядоченных микрообластей, различие в плотности упаковки которых на определенном этапе модификации становится достаточным для раздельного выявления их на температурной кривой механических потерь. Мультиплетность пиков потерь в области стеклования известна для полимеров, обладающих заведомой структур-

ной неоднородностью (кристаллических, сетчатых, наполненных), причем именно гетерогенность таких систем считают причиной расщепления α -пиков [21–26]. Проявление сходных эффектов в модифицированных стильтбеном внешне вполне гомогенных пленках ПК служит дополнительным подтверждением существования в них микрозон с различной степенью упорядоченности. Тот факт, что мультиплетность пиков потеря в главной релаксационной области не проявляется при 10 вес.% стильтбена возможно, обусловлен уменьшением размеров упорядоченных микрообластей в ходе модификации. Размеры упорядоченных микрообластей и их количество, вероятно, меняются с изменением концентрации стильтбена (соответственно этому изменяются свойства ПК), однако в любом случае размеры упорядоченных микроучастков весьма малы и существенно меньше длины волны видимого света, что обеспечивает оптическую прозрачность смесей. Именно малый размер областей структурного порядка (а, возможно, и их флуктуационный характер) обуславливает практическую сложность их непосредственного обнаружения традиционными прямыми структурными методами, например электронной микроскопией и рентгеноструктурным анализом.

Автор благодарит И. И. Перепечко, В. П. Кузьмина и А. П. Марьина за практическую помощь в выполнении работы и полезные советы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Robeson L. M., Faucher J. A. J. Polymer Sci. B, 1969, v. 7, № 1, p. 35.
2. Bohn L. Kunststoffe, 1963, B. 53, № 11, S. 826.
3. Gupta M. K., Ripmeester J. A., Carlsson D. J., Wiles D. M. Polymer Letters, 1983, v. 21, № 3, p. 211.
4. Pezzin G., Ajroldi G., Garbuglio C. J. Appl. Polymer Sci., 1967, v. 11, № 12, p. 2553.
5. Litt M. H., Tobolsky A. V. J. Macromolec. Sci. B, 1967, v. 1, № 3, p. 433.
6. Hata N., Yamauchi R., Kumanatani Ju. J. Appl. Polymer Sci., 1973, № 7, p. 2173.
7. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973. 295 с.
8. Makaruk L., Polanska H. Polymer Bull., 1981, v. 4, p. 127.
9. Хозин В. Г., Фаррахов А. Г., Чистяков В. А., Прокопьев А. Г., Воскресенский В. А. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 10, с. 2293.
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. Jackson W. J., Caldwell J. R. Advances Chem. Ser., 1965, v. 48, № 2, p. 185.
13. Jackson W. J., Caldwell J. R. J. Appl. Polymer Sci., 1967, v. 11, № 2, p. 211.
14. Jackson W. J., Caldwell J. R. J. Appl. Polymer Sci., 1967, v. 11, № 2, p. 227.
15. Малкин А. Я., Чалых А. Е. Диффузия и вязкость полимеров. Методы измерения. М.: Химия, 1979. 304 с.
16. Кулезнев В. Н. Смеси полимеров. М.: Химия, 1980. 304 с.
17. Полимерные смеси / Под ред. Поля Д., Ньюмена С. М.: Мир, 1981, т. 1, 552 с.
18. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978. 544 с.
19. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М.: Химия, 1977. 304 с.
20. Звонкова Е. М., Звонков В. В., Кудрявцев В. Ф. Высокомолек. соед. Б, 1984, т. 26, № 6, с. 434.
21. Boyer R. F. J. Polymer Sci. Polymer Symp., 1975, № 50, p. 189.
22. Ремизова А. А., Кулешов И. В., Новиков Н. А. Журн. физ. химии, 1976, т. 50, № 3, с. 787.
23. Шонина В. И., Еникесва А. К., Лукашов А. В., Никонович Г. В., Перепечко И. И., Усманов Х. У. Докл. АН ССР, 1982, т. 266, № 1, с. 180.
24. Старцева Л. Т., Перепечко И. И., Машинская Г. П., Аверкина Н. К. Механика композитных материалов, 1981, № 6, с. 1117.
25. Кулешов И. В., Калнинь М. М., Кайбин С. И. Высокомолек. соед. Б, 1983, т. 25, № 5, с. 366.
26. Кулешов И. В., Бартенев Г. М., Калнинь М. М., Кайбин С. И. Докл. АН ССР, 1983, т. 272, № 6, с. 1418.