

УДК 541.64:532.55

**ВЯЗКОУПРУГОЕ ПОВЕДЕНИЕ ПОЛИКАРБОНАТА,
ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО СТИЛЬБЕНОМ**

Кузьмин В. П., Перепечко И. И., Звонкова Е. М.

Введены новые параметры, по которым можно судить о величине эффектов пластификации и антипластификации полимеров. Установлено, что при введении в ПК одного и того же количества стилюбена динамический модуль сдвига уменьшается в области высокоэластического состояния на столько же, на сколько он возрастает в стеклообразном состоянии. Максимум механических потерь, предшествующий стеклованию, возрастает с увеличением концентрации пластификатора. Высказано предположение, что этот максимум потерь соответствует размораживанию сегментальной подвижности некооперативного типа.

Известно, что во многие аморфные полимеры с целью облегчения условий переработки вводят пластификаторы. В результате из-за снижения температуры стеклования T_c температурная область эксплуатации может оказаться совпадающей с областью высокоэластического состояния и многие механические характеристики, в первую очередь модуль упругости и прочность полимера, резко снижаются. В некоторых случаях стираются подобрать в качестве пластификаторов вещества с жесткими молекулами, способные к тому же к кристаллизации. Вязкоупругое поведение и молекулярная подвижность в таких пластифицированных полимерах, как правило, изучены недостаточно, и механизм влияния жестких пластифицирующих добавок на молекулярную подвижность и вязкоупругое поведение аморфных полимеров остается в значительной степени невыясненным.

Нами предпринята попытка исследовать влияние жесткой кристаллизующейся добавки (стилюбена) на вязкоупругое поведение и молекулярную подвижность в ПК.

В качестве объекта исследования использовали аморфный ПК на основе бисфенола А с $M=3,5 \cdot 10^4$ и плотностью $\rho=1,2$ г/см³. Пластификатором служил кристаллический стилюбен с $M=180$ и температурой плавления 397 К. Образцы для исследования готовили горячим прессованием при 523 К и давлении 15 МПа. Изучение вязкоупругого поведения исходного и пластифицированного ПК проводили методом свободных крутильных колебаний на обратном крутильном маятнике [1].

В качестве параметров, характеризующих вязкоупругое поведение полимера, использовали динамический модуль сдвига G' , тангенс угла механических потерь $\tan \delta$ и низкочастотную скорость сдвиговых волн $c_1=\sqrt{G'}/\rho$. О молекулярной подвижности судили по максимумам температурной зависимости $\tan \delta$, а также по изломам на температурной зависимости скорости звука c_1 . Известно [1], что в большинстве полимеров скорость звука линейно зависит от температуры, а в тех точках, где меняется характер молекулярной подвижности, скачком изменяется температурный коэффициент скорости звука.

На рис. 1 приведены результаты измерения температурной зависимости G' ПК с различным содержанием стилюбена. Здесь можно выделить несколько областей вязкоупрого поведения ПК. Первая область — плато высокоэластичности, где динамический модуль сдвига монотонно убывает с ростом концентрации пластификатора k (рис. 2). Для оценки влияния пластификатора на вязкоупругие свойства полимера в этой области введем параметр

$$b = \frac{G'_0 - G'}{kG'_0} = \frac{\Delta G'}{kG'_0}, \quad (1)$$

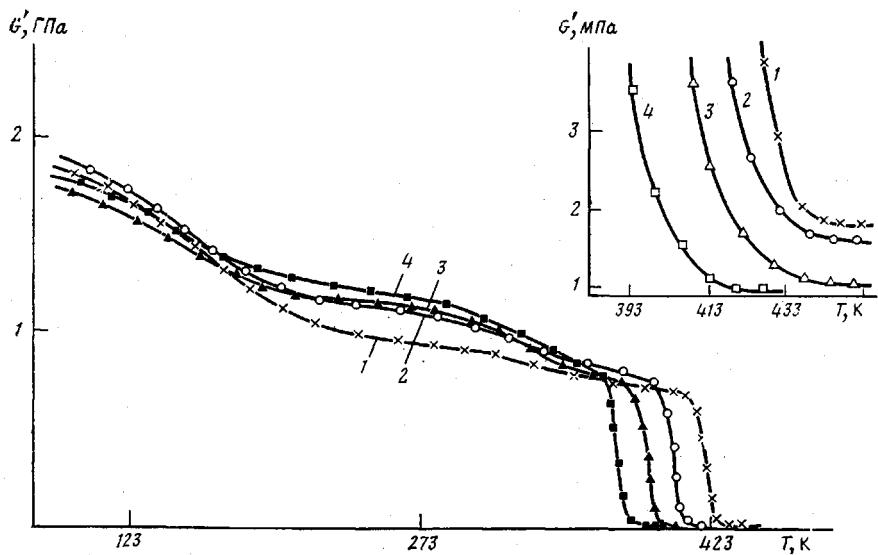


Рис. 1. Температурные зависимости динамического модуля сдвига ПК с различным содержанием стильтбена. Здесь и на рис. 4 содержание стильтбена 0 (1), 3 (2), 5 (3) и 10% (4)

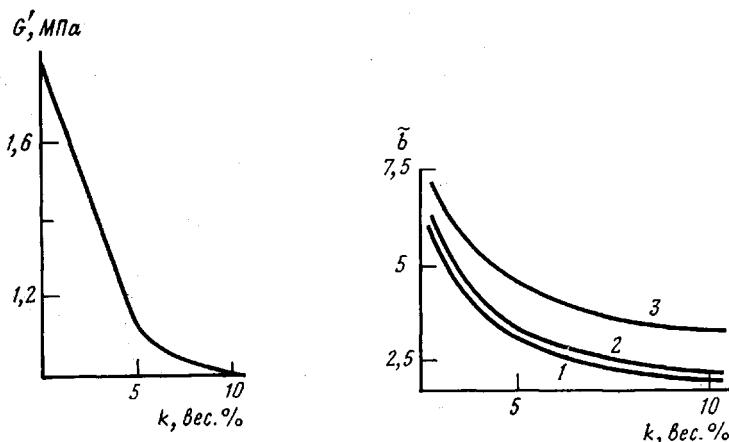


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость динамического модуля сдвига от концентрации пластификатора в области плато высокоэластичности

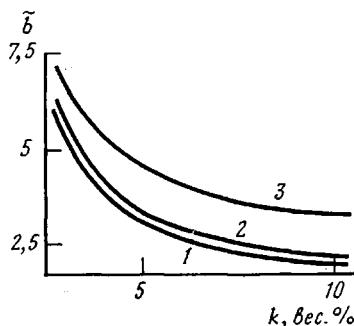


Рис. 3

Рис. 3. Зависимости параметра b от концентрации пластификатора при 273 К (1), T_c (2) и при $T_c = -100$ К (3)

показывающий величину относительного снижения модуля упругости при увеличении концентрации пластификатора на 1%. Здесь G'_0 — динамический модуль сдвига непластифицированного ПК; G' — модуль пластифицированного ПК, содержащего k вес. % стильтбена. Например, при введении в ПК 3 вес. % стильтбена относительное снижение модуля упругости $\Delta G'/G'_0$ составляет 0,23 и параметр b равен 7,4. Таким образом, параметр b можно рассматривать как величину, характеризующую удельный эффект изменения упругих свойств полимера в области высокоэластичности при его пластификации.

Вторая область вязкоупругого поведения ПК — переход из высокоэластического состояния в стеклообразное. Анализ зависимостей $G' = f(k)$ в этой области показывает, что стильтбен обладает активным пластифицирующим действием, существенно снижая T_c ПК. В переходной зоне, как и в области высокоэластического состояния, G' непластифицированного

полимера превышает соответствующие значения модуля полимеров, содержащих стильтен.

Третью область вязкоупругого поведения можно выделить в интервале температур 178–363 К. Здесь ПК со стильтеном обнаруживает достаточно четко выраженное явление антипластификации: с ростом концентрации стильтена динамический модуль сдвига возрастает. Таким образом, в этом интервале температур зависимость $G'=f(k)$ принципиально отличается от наблюдавшейся в области высокоэластического состояния. Зоной инверсии, в которой меняется характер зависимости $G'=f(k)$, является интервал температур, ограниченный T_c исследованных композиций (363–393 К).

Объяснение эффекта антипластификации, ранее предложенное в работах [1, 2–4], заключается в усилении эффективности межмолекулярного взаимодействия в системе полимер – пластификатор, находящейся в стеклообразном состоянии. Для количественной оценки эффекта антипластификации по аналогии с выражением (1) введем параметр \tilde{b}

$$\tilde{b} = \frac{G' - G'_0}{kG'_0} \quad (2)$$

Так как антипластификация наблюдается только в стеклообразном состоянии, то формула (2) имеет смысл только при $T < T_c$. Интересно отметить, что в наших экспериментах (рис. 1) величина $\Delta G'/G'_0 = (G' - G'_0)/G'_0$ в интервале температур 178–363 К с увеличением концентрации стильтена до 10 вес.% возрастает, в то время как параметр \tilde{b} , характеризующий эффект изменения упругих свойств при антипластификации, при этом падает (рис. 3). Ранее указывалось [1], что свойства антипластифицированных полимеров наиболее корректно сравнивать в одинаковых физических состояниях, например, при T_c или при $T = T_c - \Delta T$ ($\Delta T = \text{const}$). На рис. 3 представлены результаты такого сопоставления. Видно, что при $T_c - 100$ (кривая 3) удельный эффект антипластификации наивысший и при $k=3$ вес.% $\tilde{b}=6,9$. Отметим, что удельное изменение динамического модуля при антипластификации ($\tilde{b}=6,9$) близко к удельному уменьшению модуля сдвига при пластификации в области плато высокоэластичности ($b=7,4$). Таким образом, при увеличении концентрации пластификатора на 1% динамический модуль сдвига уменьшается в области плато высокой эластичности на столько, на сколько он возрастает в стеклообразном состоянии.

Известно [1], что модуль упругости определяется выражением $G_{ik}' = -\partial^2 F / \partial u_{ik}^2$, где F – свободная энергия упругодеформированного тела, u_{ik} – компоненты тензора деформации. Отсюда очевидно, что в области высокоэластического состояния уменьшение модуля упругости с увеличением концентрации пластификатора связано с уменьшением эффективности межмолекулярного взаимодействия; можно ожидать, что в стеклообразном состоянии возрастание модуля упругости на такую же величину при увеличении концентрации пластификатора обусловлено в основном усилением эффективности межмолекулярного взаимодействия. Следовательно, это указывает на одинаковую природу явлений пластификации и антипластификации, заключающейся в изменении эффективности межмолекулярного взаимодействия при введении пластификатора в полимер.

При $T < 168$ К существует еще одна область инверсии, в которой меняется характер зависимости динамического модуля сдвига от концентрации пластификатора. Однако в отличие от рассмотренной ранее области, где зависимость динамического модуля от концентрации пластификатора выражена достаточно просто, в этой области модуль сдвига зависит от концентрации стильтена сложно.

Интересны результаты изучения молекулярного движения в пластифицированном ПК (рис. 4). В исходном ПК проявляются два четко выраженных максимума механических потерь на графике $\tan \delta = f(T)$. Наиболее интенсивный пик наблюдается при 425 К; он связан с размораживанием сегментально кооперативного движения, т. е. с переходом полимера из стеклообразного в высокоэластическое состояние. В низкотемператур-

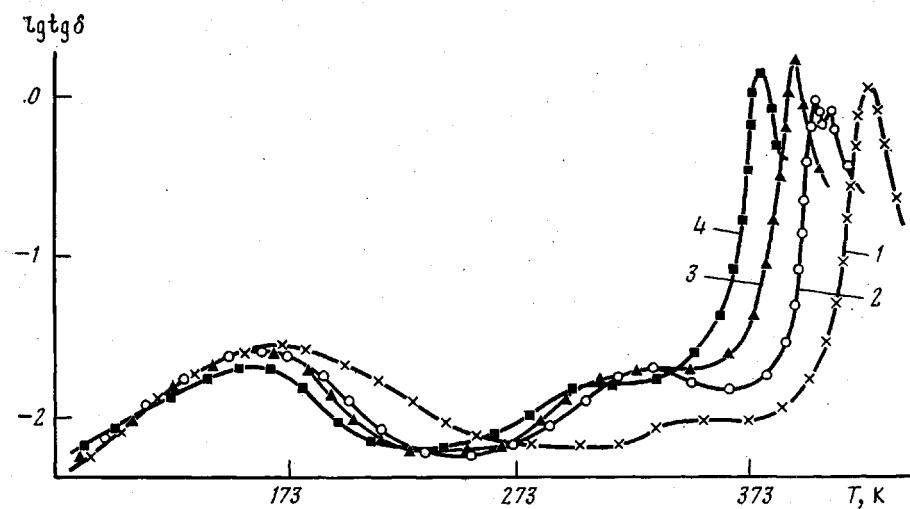


Рис. 4. Температурные зависимости тангенса угла механических потерь ПК с различным содержанием стильтбена

ной области для непластифицированного полимера имеется широкий пик механических потерь с максимумом при 171 К, являющийся результатом наложения нескольких релаксационных процессов [1, 5–13]. Кроме двух пиков механических потерь — высокотемпературного α -пика и низкотемпературного γ -пика на графике $\text{tg } \delta = f(T)$ непластифицированного ПК происходит подъем в интервале температур 333–373 К. Его можно рассматривать как самостоятельный релаксационный β -максимум, высокотемпературная ветвь которого накладывается на низкотемпературную ветвь α -пика.

На графике $\text{tg } \delta = f(T)$ пластифицированного ПК (рис. 4) четко виден β -максимум механических потерь. Особенно отчетливо этот пик проявляется у образцов, содержащих 3 и 5 вес.% стильтбена. Для них температура β -пика ~ 331 – 333 К; β -пик механических потерь наблюдался также ранее [9, 16–23].

Известно, что β -пик исчезает в результате отжига или вытяжки. Часто его связывают с неравновесным состоянием ПК, возникающим при быстром охлаждении расплава [22, 23]. Такая трактовка не согласуется с результатами наших исследований молекулярной подвижности в пластифицированном ПК. Если бы β -пик был обусловлен наличием внутренних напряжений и связан с неравновесной структурой ПК, то в результате введения пластификатора он оказался бы полностью или частично подавленным. Наши эксперименты показывают, что при введении пластификатора β -пик, наоборот, возрастает и становится более отчетливым. В связи с этим представляется, что β -пик имеет иную природу. Можно предположить, что он обусловлен размораживанием сегментального движения некооперативного типа. Размораживание сегментального движения некооперативного типа, т. е. движения отдельных сегментов, вблизи которых имеется достаточный свободный объем для реализации их подвижности, может происходить при более низких температурах, чем T_c [24]. Возникает также вопрос, почему при введении в ПК такого пластификатора, как стильтбен, наиболее отчетливо проявляется сегментальная подвижность некооперативного типа. На наш взгляд, это связано с особенностями надмолекулярной организации ПК и с химическим строением стильтбена. Известно, что аморфные полимеры имеют пространственную сетку зацеплений. В случае непластифицированного ПК средняя ММ фрагмента полимерной цепи, заключенного между двумя соседними узлами сетки зацеплений M_c , оцененная по результатам измерений G' в области плато высокоэластичности, составляет $\sim 2,4 \cdot 10^3$, а плотность пространственной сетки $v = 4,9 \cdot 10^{-4}$ моль/см³.

Важным параметром, характеризующим сетку зацеплений в аморфном полимере, является отношение величин M_c/M_0 , где M_0 — MM повторяющегося звена ПК. В случае непластифицированного ПК $M_c/M_0 \approx 8,8$, что говорит о наличии в ПК достаточно густой пространственной сетки. Если в промежуток между двумя соседними цепями сетки зацеплений попадает громоздкая молекула такого вещества, как стильбен, то при переходе в стеклообразное состояние молекула пластификатора препятствует уменьшению расстояния между соседними цепями. Эта внедрившаяся молекула будет дефектом в молекулярной упаковке полимера. Вблизи молекулы пластификатора возникает дополнительный свободный объем, что облегчает возникновение подвижности отдельных сегментов.

Если предположение о том, что β -пик механических потерь обусловлен сегментальным движением некооперативного типа, справедливо, должно существовать определенное соотношение между температурами β - и α -пиков. Оценки показывают, что отношение $T_\beta/T_\alpha \approx 0,8$. Примерно такое же соотношение существует между температурами стеклования и плавления $T_{\text{пл}}$ частично-кристаллических полимеров ($T_\alpha/T_{\text{пл}} \approx 0,7$ [25]). Как плавление, так и переход из стеклообразного состояния в высокоэластическое являются кооперативными процессами.

Кинетическими элементами, ответственными за возникновение молекулярной подвижности, в обоих случаях являются сегменты. Достаточно логичной представляется мысль о том, что различие между плавлением и стеклованием, кроме всего прочего, заключается в степени кооперативности этих процессов. В таком случае полученное соотношение $T_\beta/T_\alpha \approx 0,8$ может служить подтверждением того, что в ПК β -пик обусловлен сегментальным движением некооперативного типа. Естественно ожидать, что аналогичный релаксационный процесс, связанный с размораживанием сегментального движения некооперативного типа, может и должен наблюдаться не только в аморфном ПК, но и в других линейных аморфных полимерах. И если такого рода релаксационные процессы и соответствующие им температурные переходы проявляются отнюдь не всегда, это связано с тем, что для их проявления, по-видимому, необходимо создать определенные условия, облегчающие возникновение сегментальной некооперативной подвижности. В нашем случае эти условия были созданы введением в ПК такого вещества, как стильбен с громоздкими молекулами.

Таким образом, экспериментальные результаты данной работы свидетельствуют о глубоком единстве между явлениями пластификации и антипластификации, которое проявляется в равенстве количественных мер, по которым можно судить об этих явлениях.

ЛИТЕРАТУРА

- Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973. 276 с.
- Перепечко И. И., Бодрова Л. А. Высокомолек. соед. Б, 1968, т. 10, № 3, с. 149.
- Перепечко И. И., Трепелкова Л. И., Бодрова Л. А., Бунина Л. О. Высокомолек. соед. Б, 1968, т. 10, № 7, с. 507.
- Перепечко И. И., Трепелкова Л. И. Пласт. массы, 1970, № 2, с. 40.
- Illers K. H., Breuer H. Kolloid.-Z., 1961, B. 176, № 2, S. 110.
- Матсукова С., Ишида И. Переходы и релаксационные явления в полимерах. М.: Мир, 1968, с. 285.
- Перепечко И. И., Старцев О. В. Акуст. журн., 1974, т. 20, № 5, с. 755.
- Перепечко И. И., Левантовская И. И., Квачеева Л. А. Высокомолек. соед. А, 1971, т. 8, № 3, с. 702.
- Aoki Y., Brittain J. O. J. Polymer Sci. Polymer Phys. Ed., 1977, v. 15, № 2, p. 199.
- Reding F. P., Faucher J. A., Withman R. D. J. Polymer Sci., 1961, v. 54, № 1, p. 56.
- Sacher E. J. Macromolec. Sci. B, 1974, v. 9, № 1, p. 163.
- Sacher E. J. Macromolec. Sci. B, 1974, v. 10, № 2, p. 319.
- Sacher E. J. Macromolec. Sci. B, 1975, v. 11, № 3, p. 403.
- Перепечко И. И., Текутьева З. Е., Леоско Е. А., Гольдман А. Я. Изв. вузов. Химия и хим. технологии, 1982, т. 25, № 4, с. 472.
- Перепечко И. И., Яковенко С. С. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 5, с. 1166.
- Mehendru P. C., Jain K., Agarwal J. P. J. Phys. D, 1980, v. 13, № 8, p. 1497.
- Illers K. H., Breuer H. J. Colloid. Sci., 1963, v. 18, № 1, p. 1.
- McCrum N. G., Read B. E., Williams G. Anelastic and Dielectric Effects in Polymeric Solids. L: Willey, 1967.

19. Varadarajan K., Boyer R. F. J. Polymer Phys. Ed., 1982, v. 20, № 1, p. 141.
20. Krum F., Müller F. H. Kolloid.-Z., 1959, B. 164, № 2, S. 81.
21. Davis W. M., Macosko C. W. Polymer Engng and Sci., 1977, v. 17, № 1, p. 32.
22. Watts D. C., Perry E. P. Polymer, 1978, v. 19, № 3, p. 248.
23. Fried J. R., Kalkanoglu H. Polymer Letters, 1982, v. 20, № 7, p. 381.
24. Brady T. E., Yeh G. S. Y. J. Polymer Sci. B, 1972, v. 10, № 9, p. 731.
25. Boyer R. F. Polymer Engng and Sci., 1968, v. 8, № 3, p. 161.

Московский автомеханический
институт

Поступила в редакцию
23.V.1984

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

VISCOELASTIC BEHAVIOUR OF POLYCARBONATE PLASTICIZED WITH STILBENE

Kuz'min V. P., Perepechko I. I., Zvonkova Ye. M.

S u m m a r y

The new parameters characterizing plasticization and antiplasticization effects in polymers are proposed. Introducing of the same amount of stilbene into polycarbonate is shown to decrease the dynamic shear modulus in the rubber-like state region in the same degree as it is increased in the glassy state. The maximum of mechanical loss preceeding the glass transition is increased with increasing of the plasticizer concentration. The assumption about the correspondence of this maximum to defrosting of segmental mobility of noncooperative type is made.