

УДК 541.64:539.2

ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИКАТОРОВ НА СТРУКТУРУ ПОЛИКАРБОНАТА

Иканица Т. В., Суворова А. И., Тагер А. А.

Изучены фазовые диаграммы систем поликарбонат – дибутилфталат и поликарбонат – пентахлордифенил. Показано, что пентахлордифенил сильнее понижает температуру плавления поликарбоната, чем дибутилфталат. При введении пластификаторов значение брэгговского угла, соответствующего максимуму на дифрактограммах, и эффективные размеры кристаллитов не изменяются. Распределяясь в аморфных областях поликарбоната, пластификаторы способствуют дополнительной кристаллизации полимера, что приводит к сжатию, исчезновению выпуклого участка на изотермах сорбции и уменьшению коэффициента взаимодиффузии.

Эффект антипластификации, т. е. повышение прочности полимера при введении в него пластификаторов, как было показано [1], проявляется у аморфного поликарбоната (ПК) сильнее, чем у кристаллического. Для выяснения роли кристаллической структуры в эффекте антипластификации было детально исследовано влияние пластификаторов на структуру ПК, о которой судили на основании рентгеноструктурных исследований пластифицированных систем, определения плотности аморфных и кристаллических образцов и изучения сорбции паров хлороформа на последних.

Использовали ПК с $M=4,7 \cdot 10^4$ на основе 2,2-ди-4-гидроксифенилпропана, перенесенный из 7%-ного раствора в хлороформе в избыток этанола. Аморфные и кристаллические образцы ПК, а также пластифицированные системы готовили по методикам, описанным в работе [1]. Пластификаторы пентахлордифенил (ПХД) и дибутилфталат (ДБФ) предварительно очищали с помощью фракционной вакуумной перегонки.

Фазовые диаграммы систем полимер – пластификатор строили, используя метод точек помутнения Алексеева. Нагревание и охлаждение образцов производили со скоростью 2 град/ч.

Использовали весовой вариант метода последовательной интервальной сорбции. Измерения проводили при 298 К на установке, описанной ранее [2]. Чувствительность кварцевых спиралей составляла $(0,5-0,6) \cdot 10^3$ м/кг.

Дифрактограммы образцов получали на отражение на рентгеновском флуоресцентном дифрактометре ДРФ-2,0 в области углов $10-35^\circ$, использовали излучение Со, фильтрованное на Fe с длиной волны $\lambda=0,1796$ нм. Рентгенографическую степень кристалличности X образцов определяли как отношение площади кристаллического рефлекса в области $20-15-30^\circ$ к сумме площадей кристаллического и аморфного рассеяния [3, 4]. Эффективные размеры кристаллитов L рассчитывали по угловым полуширинам рефлекса по формуле

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (1)$$

где β – расширение рентгеновского рефлекса; θ – брэгговский угол; K – коэффициент, зависящий от формы кристалла ($K=0,9$) [4].

Плотность аморфных d_a и частично кристаллических образцов d определяли методом флотации [5]; в качестве флотационной жидкости использовали водный раствор иодида калия. Для каждого образца проводили два параллельных измерения, погрешность не превышала 2 кг/м³.

Степень кристалличности Λ рассчитывали по формуле [6, 7]

$$\Lambda = \frac{d - d_a}{d_k - d_a}, \quad (2)$$

где d_k – плотность предельно закристаллизованного образца, которую для ПК принимали равной 1310 кг/м³ [8], а для пластифицированных систем рассчитывали по формуле

$$\frac{1}{d_k} = \frac{\omega_2}{d_{kPK}} + \frac{\omega_1}{d_1}, \quad (3)$$

Здесь d_{kPK} – плотность кристаллитов ПК, d_1 – плотность пластификатора, ω_2 и ω_1 – весовые доли полимера и пластификатора.

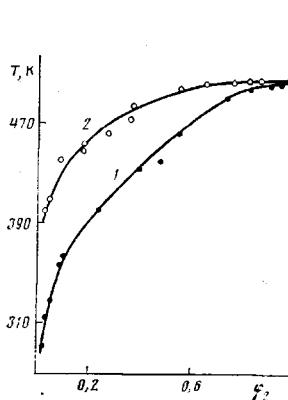


Рис. 1

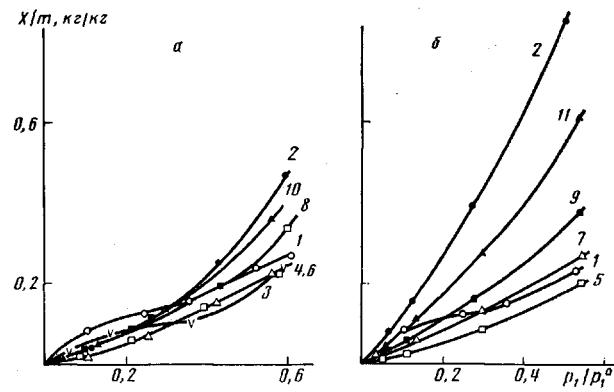


Рис. 2

Рис. 1. Фазовые диаграммы ПК, пластифицированного ПХД (1) и ДБФ (2)
Рис. 2. Изотермы сорбции паров ХФ при 293 К кристаллическими образцами ПК, пластифицированного ПХД (а) и ДБФ (б) при объемной доле пластификаторов $\phi=0$ (1); 1 (2); 0,008 (3); 0,016 (4); 0,022 (5); 0,040 (6); 0,113 (7); 0,254 (8); 0,305 (9); 0,480 (10) и 0,597 (11)

Из рис. 1 следует, что фазовые диаграммы кристаллического ПК имеют вид кривых ликвидуса, выше которых находится область гомогенных однофазных растворов. Ниже кривых расположены метастабильные области, состоящие из раствора и кристаллической фазы, наличие которой было подтверждено методами поляризационной микроскопии и рентгеноструктурного анализа. Однако макрорасслаивание этих систем вследствие их высокой вязкости не происходило, а образовывались кристаллические студни (гели).

Пограничная кривая системы ПК – ДБФ расположена выше кривой системы ПК – ПХД. Это свидетельствует о том, что ДБФ способствует кристаллизации ПК в большей степени, чем ПХД.

Данные по фазовому равновесию согласуются с результатами рентгенографического изучения пластифицированных систем. Дифрактограммы кристаллического ПК и систем ПК – ПХД, ПК – ДБФ имели четкий максимум, отвечающий углу $2\theta=29,5^\circ$, положение которого остается постоянным; изменяется только его интенсивность I : с увеличением содержания ПХД величина I непрерывно убывает; с увеличением объемной доли ДБФ I меняется экстремально.

Величины эффективных размеров кристаллитов L , рассчитанные по уравнению (2), составляют 29 нм и практически не зависят от содержания и природы пластификатора, влияющих на степень кристалличности ПК, о которой судили на основании рентгенографических данных и плотности. Из таблицы видно, что степень кристалличности Λ , определенная двумя

Степень кристалличности и удельные объемы смешения для систем ПК – ПХД и ПК – ДБФ

Система	Объемная доля пластификатора	d_a	a	$\Delta V, \text{м}^3/\text{кг}$		$\Lambda, \%$	$X, \%$
		кг/м ³		кристаллические образцы	аморфные образцы		
ПК	0	1203	1226	–	–	21	35
ПК – ПХД	0,040	1228	1248	7	7	24	38
	0,081	1246	1266	10	11	24	41
	0,165	1285	1300	15	18	27	40
	0,253	1317	1328	13	20	23	38
ПК – ДБФ	0,023	1204	1230	5	3	26	39
	0,057	1206	1239	12	18	31	50
	0,112	1209	1235	19	16	38	52
	0,222	1203	1223	25	24	44	55

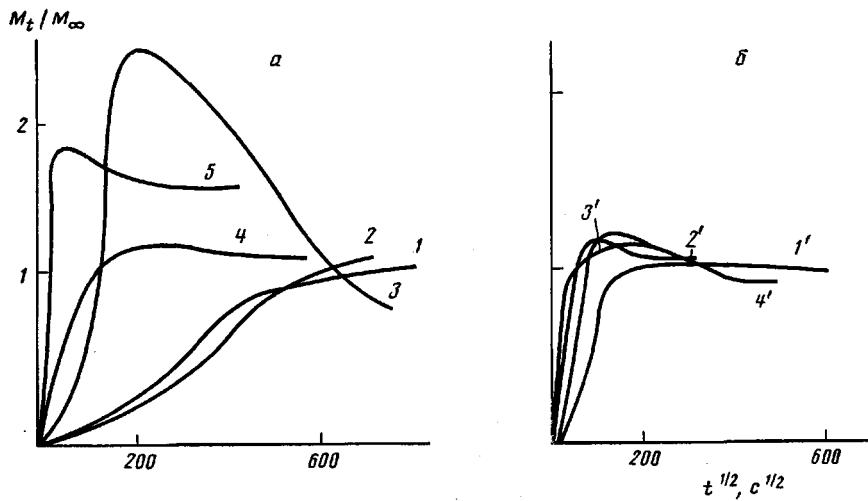


Рис. 3

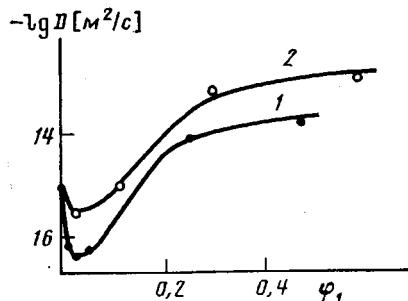


Рис. 3. Кинетические кривые интервальной сорбции ХФ кристаллическими образцами ПК, пластифицированного ПХД, при объемной доле пластификатора 0,008 (а) и 0,480 (б). Относительные давления пара растворителя p_1/p_1° : 0–0,05 (1); 0–0,04 (1'); 0,05–0,15 (2); 0,04–0,12 (2'); 0,15–0,36 (3); 0,12–0,29 (3'); 0,36–0,58 (4), 0,67–0,81 (4') и 0,74–0,87 (5)

Рис. 4. Концентрационная зависимость коэффициента взаимодиффузии ХФ для кристаллических систем ПК – ПХД (1) и ПК – ДБФ (2)

Рис. 4

методами, различается по величине на $\sim 10\%$, что согласуется с литературными данными и объясняется измерением различных физических характеристик [7]. При введении небольших количеств пластификатора X и Λ возрастают и достигают постоянных значений. ДБФ увеличивает степень кристалличности больше чем ПХД.

В таблице приведены значения объемов смешения ΔV , представляющие собой разность объемов пластифицированных систем и аддитивных значений объемов, которые рассчитывали на основании плотностей, приведенных в таблице. Видно, что при смешении ПК с обоими пластификаторами наблюдается сжатие. Для аморфного образца величины ΔV практически не зависят от природы пластификатора, а для кристаллических образцов более сильное сжатие наблюдается при введении ДБФ, чем ПХД.

На рис. 2 представлены изотермы сорбции паров хлороформа (ХФ) на кристаллических образцах ПК, пластифицированных системах и пластификаторах. Изотерма сорбции паров ХФ на ПК имеет вид S-образной кривой с выпуклым начальным участком, что характерно для рыхлоупакованных полимеров [9]. При введении первых порций пластификатора вогнутый участок исчезает, что свидетельствует об уплотнении системы. При дальнейшем увеличении содержания пластификатора в пленке ХФ растворяется в пластификаторе, вследствие чего сорбционная способность пластифицированных систем возрастает.

На рис. 3 приведены кинетические кривые сорбции для системы ПК – ПХД в общепринятых координатах $M_t/M_{\infty} = f(t)^{1/2}$, где M_t и M_{∞} – количества сорбированного вещества к моменту времени t и в состоянии равновесия соответственно. Аналогичные данные были получены для системы ПК – ДБФ. Из рисунка следует, что при разных значениях относительного давления пара наблюдаются различные типы кинетических кривых. Так, при малых относительных давлениях пара для самого ПК

и пластифицированных систем характерны псевдононормальные и S-образные кинетические кривые сорбции. При некоторых значениях относительных давлений, тем меньше, чем больше содержание пластификатора, наблюдаются кинетические кривые с максимумом. Согласно литературным данным [10], это является следствием изменения структуры полимера в процессе сорбции, для ПК это связывают с его кристаллизацией [6, 11].

По начальным участкам псевдононормальных кривых и конечным участкам S-образных кинетических кривых, как это описано в работе [10], рассчитывали коэффициенты взаимодиффузии D по уравнению

$$\frac{M_t}{M_\infty} = \frac{4}{\pi^{1/2}} \left(\frac{Dt}{l^2} \right)^{1/2}, \quad (4)$$

где l — толщина образца. При этом получали значения D , зависящие от концентрации ХФ в системе. Чтобы найти значения D , не зависящие от концентрации ХФ, рассчитанные значения экстраполировали к нулевой концентрации ХФ. Зависимость таким способом полученных значений D от объемной доли пластификатора приведена на рис. 4. При введении пластификаторов D изменяется экстремально. Уменьшение коэффициента взаимодиффузии в начальной стадии сорбции является результатом уплотнения макромолекул ПК, что находится в полном соответствии с увеличением степени кристалличности и величины сжатия. Дальнейшее повышение обусловлено перемещением молекул ХФ через пластификатор. Во всей области составов коэффициент взаимодиффузии ХФ в системе ПК — ПХД меньше, чем в системе ПК — ДБФ, что, по-видимому, обусловлено большим термодинамическим сродством ХФ к ДБФ чем ПХД.

Итак, постоянство брэгговского угла, отвечающего максимуму на дифрактограммах, и неизменность размеров кристаллитов свидетельствуют о том, что пластификаторы не проникают в кристаллические области ПК. Распределяясь в аморфной части ПК, они способствуют уплотнению системы и дополнительной кристаллизации полимера, вследствие чего степень кристалличности возрастает. Это приводит к сжатию, исчезновению выпуклого участка на изотермах сорбции и уменьшению коэффициента взаимодиффузии ХФ в пластифицированной системе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Суворова А. И., Иканина Т. В., Тагер А. А., Калегина Л. Л. // Высокомолек. соед. Б. 1985. Т. 27. № 4. С. 256.
5. Блинов В. С. Дис ... канд. хим. наук. Свердловск: Уральский гос. ун-т, 1985. 150 с.
3. Гинье А. Рентгенография кристаллов. М., 1961. 600 с.
4. Мартынов М. А., Вылегжанина К. А. Рентгенография полимеров. М., 1972. 96 с.
5. Cullis C. F., Norris A. C., Trimm D. L. // J. Phys. Scient. Instrum. 1970. V. 3. № 11. P. 911.
6. Mercier J. P., Groeninckx G., Lesne M. // J. Polymer Sci. C. 1967. № 16. P. 2059.
7. Цванкин Д. Я. // Энциклопедия полимеров. Т. 3. М., 1977. С. 512.
8. Prietzschk A. // Kolloid-Z. 1958. B. 156. Н. 1. S. 8.
9. Тагер А. А., Цилиноткина М. В. // Успехи химии. 1978. Т. 47. № 1. С. 152.
10. Малкин А. Я., Чалых А. Е. // Диффузия и вязкость полимеров. М., 1979. 303 с.
11. Kambour R. P., Karasz F. E., Daane J. H. // J. Polymer Sci. A-2. 1966. V. 4. № 3. P. 327.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
24.III.1986

PLASTICIZERS EFFECT ON THE POLYCARBONATE STRUCTURE

Ikanina T. V., Suvorova A. I., Tager A. A.

S u m m a r y

The phase diagrams of polycarbonate — dibutylphthalate and polycarbonate — pentachlorodiphenyl systems have been studied. Pentachlorodiphenyl is shown to decrease the melting point of polycarbonate more heavily than dibutylphthalate. Introducing of plasticizers does not change the value of the Bragg angle corresponding to the maximum on diffractograms and effective dimensions of crystallites. Distributed in amorphous regions of polycarbonate plasticizers promote the additional crystallization of the polymer resulting in decrease and disappearance of the convex part of the sorption isotherms and decrease of the coefficient of mutual diffusion.