

УДК 541.64:539.2

ОСОБЕННОСТИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В КОМПОЗИТАХ НА ОСНОВЕ ДИСПЕРСНОГО ПОЛИКАРБОНАТА

Довгяло В. А., Писанова Е. В., Юркевич О. Р.

Изучено физико-химическое взаимодействие дисперсного поликарбоната с армирующими наполнителями в процессах формирования волокнистых композитов. Установлен характер изменения некоторых характеристик наполненного поликарбоната в зависимости от природы и концентрации наполнителя, молекулярной массы полимера.

Применение ПК в качестве связующего наполненных систем обуславливает необходимость изучения его взаимодействия с армирующими наполнителями, в частности молекулярной подвижности в граничных слоях полимера. Анализ характера изменения T_c термоэластичных полимеров под влиянием поверхности твердого тела показывает, что в большинстве случаев она существенно повышается при введении наполнителей [1]. Этот эффект объясняют ограничением подвижности макромолекул полимера на поверхности наполнителя под влиянием как энергетического, так и энтропийного факторов. Вместе с тем для ПК существуют противоречивые литературные сведения как о повышении [2], так и о понижении [3] его T_c при введении наполнителей.

Цель настоящей работы — исследование особенностей физико-химического взаимодействия в наполненном ПК по изменению T_c полимера в зависимости от природы и концентрации наполнителя, условий переработки материала, молекулярной массы и чистоты полимера.

В работе использовали ПК с ММ (M_n) $1,6 \cdot 10^4$ и $4,1 \cdot 10^4$. Вискозиметрические измерения проводили по методике [4]. Очищали полимер переосаждением этанолом из раствора в хлороформе, после чего его отфильтровывали и сушили на воздухе и в вакууме. Экстракцию примесей проводили этанолом в аппарате Сокслета. В качестве наполнителей вводили углеродное волокно (диаметр волокон $d=9$ мкм, удельная поверхность $S=0,70 \text{ м}^2/\text{г}$), волокна из поли-*m*-фениленизофталамида (фенилон, $d=12$ мкм, $S=0,28 \text{ м}^2/\text{г}$), поли-*n*-фенилентерефталамида (СВМ, $d=13$ мкм, $S=-0,28 \text{ м}^2/\text{г}$). Помимо волокнистых наполнителей в ряде случаев в ПК вводили аэросил (размер частиц $D=250 \text{ \AA}$, $S=175 \text{ м}^2/\text{г}$) и бромистый калий ($D=10$ мкм, $S=-0,22 \text{ м}^2/\text{г}$). Волокна перед наполнением промывали хлороформом, сушили в вакууме и измельчали (до длины 1,0–1,5 мм), аэросил и КBr прокаливали при 573 К. Изучение граничных слоев проводили методом ДТА на дериватографе ОД-102 при скорости нагревания 2,5 град/мин и методом ИК-спектроскопии на двухлучевом приборе UR-20 (призма из NaCl). Спектры МНПВО получали с пленок ПК, отлитых из раствора в хлороформе непосредственно на призму из KRS-5 ($\theta=45^\circ$, $N=20$).

Образцы для ДТА готовили перемешиванием компонентов и последующим прессованием при давлении 6 МПа и температуре 523 К в течение 30 мин, после чего образцы подвергали закалке жидким азотом. Погрешности при измерении T_c не превышала 1 К. Наполненные пленки для исследования методом ИК-спектроскопии получали как прессованием, так и отливкой на стекле из раствора ПК в хлороформе, в который предварительно вводили наполнитель. Пленки высушивали и подвергали термообработке при 423 К в течение 15 мин.

На рис. 1 представлена зависимость T_c исследуемых поликарбонатов от содержания углеродного наполнителя. Как видно из сопоставления кривых 1 и 2, очистка низкомолекулярного ПК приводит, во-первых, к существенному возрастанию его начальной T_c (с 388 до 408 К) и, во-вторых, к изменению характера зависимости T_c от степени наполнения. Для неочищенного ПК (кривая 1) с увеличением содержания наполнителя происходит заметный рост T_c , достигая насыщения при ~ 30 вес. %, в то время

Рис. 1. Влияние содержания углеродного волокна на T_c ПК с $\bar{M}_n \cdot 10^{-4} = 1,6$ (1); 1,7 (2) и 4,1 (3)

Рис. 2. Изменение относительной интенсивности полос поглощения 1780 (1, 2, 5), 1010 (3, 6) и 1090 (4, 7) см^{-1} в ИК-спектрах ПК ($\bar{M}_n = 4,1 \cdot 10^4$) в зависимости от содержания KBr (1-4) и аэросила (5-7)

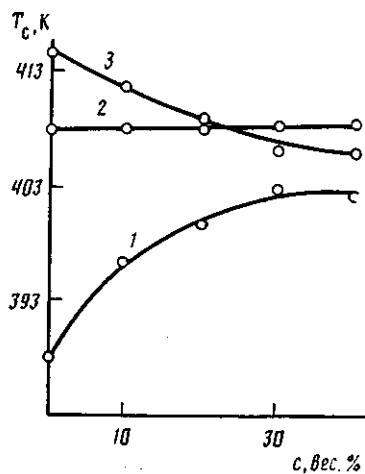


Рис. 1

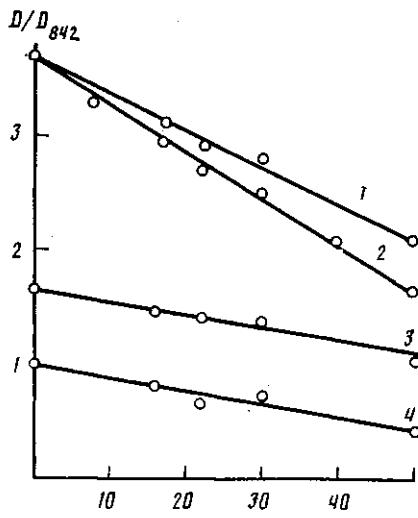
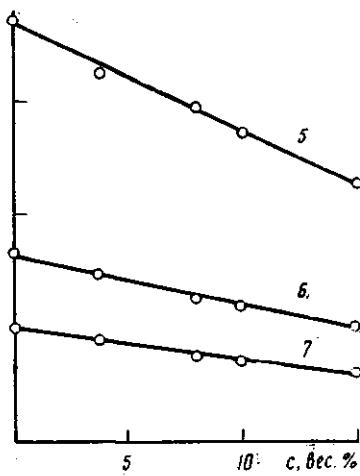


Рис. 2



как T_c очищенного ПК практически не зависит от наполнения (кривая 2). Учитывая незначительное изменение молекулярной массы ПК после очистки (от $1,6 \cdot 10^4$ до $1,7 \cdot 10^4$), можно предположить, что определяющую роль в данном случае играет наличие в ПК низкомолекулярных полимергомологов и примесей. Действительно, при экстракции ПК с $M=1,6 \cdot 10^4$ этанолом и последующем испарении растворителя были выделены примеси в количестве 2,9 вес. %. Их ИК-спектр отличается от спектра исходного ПК наличием дополнительных интенсивных сигналов функциональных групп: OH (3200–3400 см^{-1}), COOH (2500–3000 см^{-1} , 1720 см^{-1}), C=O (1660 см^{-1}). Очевидно, наряду с олигомерами в состав примесей входит мономер (бисфенол А) и катализатор (фенол).

Удаление примесей в результате очистки ПК способствует увеличению межмолекулярного взаимодействия в объеме полимера, следовательно, и повышению его исходной T_c . Роль наполнителя в неочищенном полимере сводится в таком случае к адсорбции низкомолекулярных компонентов. Этот процесс, как известно, термодинамически выгоден [5]. Удаление примесей из массы связующего ведет к снижению их пластифицирующего действия, в результате чего T_c увеличивается с возрастанием степени наполнения. Такое объяснение полученных результатов вполне согласуется с данными работы [6], в которой (на примере системы ПС – стекло) установлен эффект фракционирования полимера по ММ с концентрацией вблизи поверхности раздела фракций с меньшими ММ. По существу, изменение T_c , отражающее уплотнение или разрыхление гравийных слоев

ПК, маскируется в случае неочищенного полимера более заметным эффектом, вызванным адсорбцией примесей на наполнителе.

Иной характер имеет зависимость T_c очищенного высокомолекулярного ПК от степени наполнения (кривая 3): с ростом концентрации наполнителя происходит уменьшение T_c , что совпадает с данными работы [3]. Роль примесей и олигомеров здесь сведена к минимуму, и изменение T_c в большей степени вызвано вкладом граничных слоев. Понижение T_c свидетельствует об увеличении молекулярной подвижности на границе с наполнителем в результате образования разрыхленных граничных слоев [7]. Причиной такого поведения ПК может служить сильное энергетическое взаимодействие с поверхностью наполнителя, в частности образование водородных связей. Следует отметить, что в связи с высокой чистотой используемого ПК с $M=4,1 \cdot 10^4$ (содержание примесей составляет 0,07 вес. %) не наблюдалось заметной разницы в изменении T_c при наполнении очищенного и неочищенного полимеров.

В таблице приведены значения T_c ПК в зависимости от содержания других наполнителей. Видно, что для всех исследованных наполнителей закономерности изменения T_c одинаковы. Следовательно, энергетические характеристики поверхности наполнителя не играют определяющей роли в структурообразовании граничных слоев ПК.

Сравнение зависимостей на рис. 1 и данных таблицы позволяет предположить, что изменение T_c ПК складывается из двух противоположных тенденций: понижения в результате адсорбционного взаимодействия собственно макромолекул с наполнителем и повышения вследствие преимущественной адсорбции на волокна низкомолекулярных полимергомологов и примесей. Когда содержание их велико (кривая 1), преобладает вторая тенденция. Для очищенных полимеров (кривые 2 и 3) характерно сосуществование обеих тенденций, взаимно компенсирующих друг друга, в результате чего конечное изменение T_c невелико. При этом в ПК с большей ММ преобладающей становится адсорбция макромолекул достаточной длины с образованием разрыхленных граничных слоев.

Представляло интерес более детально оценить изменение плотности граничных слоев полимера под влиянием твердой поверхности, в частности по интенсивности некоторых конформационно-чувствительных полос поглощения в ИК-спектрах (например, полосы валентных колебаний группы C=O [8]). Для усиления влияния твердой поверхности на структуру

Температура стеклования ПК в зависимости от содержания и природы наполнителя

Средневязкостная молекулярная масса $\bar{M}_\eta \cdot 10^{-4}$	Наполнитель	Содержание наполнителя, вес. %	T_c , К
1,6	—	—	388
	Фенилон	18	395
	»	30	395
	»	45	398
	СВМ	16	393
	»	27	393
1,7	—	—	408
	Фенилон	20	412
	»	30	412
	»	41	412
	СВМ	35	412
4,1	—	—	415
	Фенилон	10	413
	»	15	412
	»	30	408
	СВМ	25	413
	Аэросил	10	407
	»	20	404

высокомолекулярного ПК вблизи поверхности раздела в него вводили бромистый калий (химически инертный, но обладающий структурирующей активностью и эффектом дальнодействия [9]), а также аэросил (для оценки возможности образования водородных связей с ПК). В качестве внутреннего стандарта для расчетов использовали полосу внеплоскостного колебания С—Н ароматического ядра при 842 см^{-1} (дополнительно было показано, что при длительном отжиге пленки ПК интенсивность этой полосы не изменяется).

Сравнение спектров, полученных с пленок ПК различной степени наполнения, показывает, что интенсивность полосы С=О уменьшается с увеличением содержания наполнителя (рис. 2, кривые 2, 5), что также свидетельствует о разрыхлении граничных слоев ПК. Отжиг наполненных пленок при 433 К в течение 16 ч приводит к некоторому увеличению интенсивности полосы 1780 см^{-1} (кривая 1), что указывает на переход системы в состояние с более упорядоченной упаковкой макромолекул под действием термообработки.

Вывод о формировании на поверхности наполнителя разрыхленных слоев полимера можно сделать на основании анализа спектра МНПВО и спектра пропускания ПК. Глубина проникновения излучения в полимер на частоте 1780 см^{-1} , вычисленная по известной формуле [8], составляет 1,5 мкм. Относительная интенсивность полосы 1780 см^{-1} , найденная с учетом того, что оптическая плотность полосы 842 см^{-1} прямо пропорциональна глубине проникновения излучения, равна 2,38 (термообработанной пленки — 2,59), тогда как в спектре пропускания эта величина составляет 3,70.

Изменение относительной интенсивности других конформационно-чувствительных полос в спектрах наполненных пленок ПК (полосы симметричного колебания группы О—С—О при 1010 см^{-1} и полосы деформационного колебания метильных групп при 1090 см^{-1}) носит тот же характер (рис. 2, кривые 3, 4, 6, 7), что и изменение интенсивности полосы 1780 см^{-1} .

Необходимо отметить, что в спектрах ПК пленок не наблюдается сдвига полосы валентных колебаний группы С=О в сторону меньших частот при введении наполнителя, что свидетельствовало бы об образовании водородной связи. Напротив, в спектрах пленок, полученных из растворов, полоса 1780 см^{-1} сдвигается на $5\text{--}10 \text{ см}^{-1}$ в сторону более высоких частот, а в спектрах прессованных пленок этот сдвиг достигает $20\text{--}35 \text{ см}^{-1}$ по сравнению с ненаполненным образцом. Поскольку ПК характеризуется сильным межмолекулярным взаимодействием, наблюдающееся изменение положения полосы валентного колебания карбонильной группы можно объяснить ослаблением или разрушением межмолекулярных связей в полимере при внедрении в его объем наполнителя. Возможно, именно этот эффект не позволяет определить вклад водородных связей в процессы структурообразования граничных слоев ПК.

Таким образом, полученные результаты дают возможность оценить роль молекулярных характеристик полимера в формировании его поверхностных слоев вблизи границы раздела и открывают новые возможности регулирования структуры и свойств композиционных материалов на основе дисперсных, пленочных и волокнисто-пористых связующих.

ЛИТЕРАТУРА

1. Липатов Ю. С. Физическая химия наполненных полимеров. М., 1977. 304 с.
2. Kardos J., Cheng F., Tolbert T. // Polymer Engng Sci. 1973. V. 6. P. 455.
3. Перепечко И. И., Мирзанаримов А., Калинина С. П. // Изв. АН УзССР. Сер. физ.-мат. наук. 1973. № 1. С. 66.
4. Калинина Л. С., Моторина М. А., Никитина Н. И., Хачапуридзе Н. А. Анализ конденсационных полимеров. М., 1984. 296 с.
5. Липатов Ю. С., Файнерман А. Е., Анохин О. В. // Докл. АН СССР. 1976. Т. 231. № 2. С. 384.
6. Липатов Ю. С., Сергеева Л. М., Нестеров А. Е., Тодосийчук Т. Т. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 259. № 5. С. 1132.

7. Сергеева Л. М., Нестеров А. Е., Липатов Ю. С. // Синтез и физикохимия полимеров. 1975. № 16. С. 102.
8. Семенович Г. С., Липатов Ю. С., Гусев С. С., Головачев В. И., Сергеева Л. М. // Высокомолек. соед. А. 1978. Т. 20. № 9. С. 2000.
9. Липатов Ю. С. Межфазные явления в полимерах. Киев, 1980. 260 с.

Институт механики металлополимерных
систем АН БССР

Поступила в редакцию
14.IX.1987

FEATURES OF PHYSICO-CHEMICAL INTERACTION
IN COMPOSITIONS ON THE BASIS
OF DISPERSED POLYCARBONATE

Dovgyalo V. A., Pisanova Ye. V., Yurkevich O. R.

S u m m a r y

The physico-chemical interaction of dispersed polycarbonate with reinforcing fillers in the course of formation of fiber compositions has been studied. The character of the change of some characteristics of filled polycarbonate depends on the nature and concentration of a filler and on MM of a polymer.