

## ПЛАСТИФИКАЦИЯ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ

### I. ПЛАСТИФИКАЦИЯ ИЗОТАКТИЧЕСКОГО ПОЛИСТИРОЛА И ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА

*В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Г. Ш. Талипов*

#### Введение

Пластификации полимеров, находящихся в высокоэластическом состоянии при обычных температурах, посвящено много работ. Это в первую очередь было связано с необходимостью получения морозостойких полимерных материалов. Сравнительно меньшее число работ посвящено пластификации аморфных полимеров, сохраняющих после пластификации стеклообразное состояние, и практически отсутствуют работы по пластификации кристаллических полимеров.

Синтез кристаллических полимеров позволил получить прочные высокомодульные пластические материалы, сохраняющие эти свойства в широком интервале температур, не боящиеся значительных ударных воздействий.

Однако наряду с кристаллическими полимерами, у которых температура стеклования<sup>1</sup> ниже комнатной, в настоящее время синтезировано большое число кристаллических полимеров, у которых температуры стеклования значительно выше комнатной.

Механическая обработка и эксплуатация таких полимерных материалов чрезвычайно затруднены. В связи с этим возникает вопрос о модификации кристаллических полимеров путем введения пластификаторов. Естественно, что первоочередной задачей исследования является выяснение механизма действия пластификатора на кристаллические полимеры.

Существенно в первую очередь выяснить, как будут изменяться при пластификации температуры стеклования и текучести полимеров в зависимости от того, находится ли полимер в аморфном или кристаллическом состоянии.

#### Подготовка образцов к исследованию

Для исследования были взяты изотактический полистирол и полиэтилентерефталат, которые могли быть получены как в кристаллическом, так и в аморфном состоянии. Влияние различных пластификаторов на температуры стеклования и текучести изучали при помощи динамометрических весов [3] в широком интервале температур и концентраций.

Навески полимера и пластификатора тщательно перемешивали и переносили в стеклянные ампулы, из которых при помощи высоковакуумной установки удалялся воздух. Затем ампулы отпаивали от установки и помещали в терmostat, где выдерживали при 100—110° до взаимного растворения обоих компонентов. Пластифицированные таким образом образцы спрессовывали в таблетки толщиной 3—3,5 мм. Испарение

<sup>1</sup> Как известно, в пределах кристаллического состояния наблюдается явление стеклования, проявляющееся в изменении механических свойств [1, 2].

пластификатора во время снятия термомеханической кривой контролировали взвешиванием образца до и после опыта. Аморфизацию полистирола и полиэтилентерефталата осуществляли следующим образом: образцы в прессформе нагревали до температуры плавления кристаллов ( $215^{\circ}$  и  $235^{\circ}$  соответственно), а затем быстро охлаждали. Таким же способом получали пластифицированные аморфные образцы.

### Пластификация изотактического полистирола

На рис. 1 приведены термомеханические кривые кристаллического и аморфного изотактического полистирола. У кристаллического полистирола (кривая 1) при  $85^{\circ}$  обнаруживается некоторое увеличение деформируемости, величина которой практически сохраняется до  $215^{\circ}$ , после чего кристаллический полистирол плавится и переходит в вязкотекучее состояние. Аморфный изотактический полистирол (кривая 2)

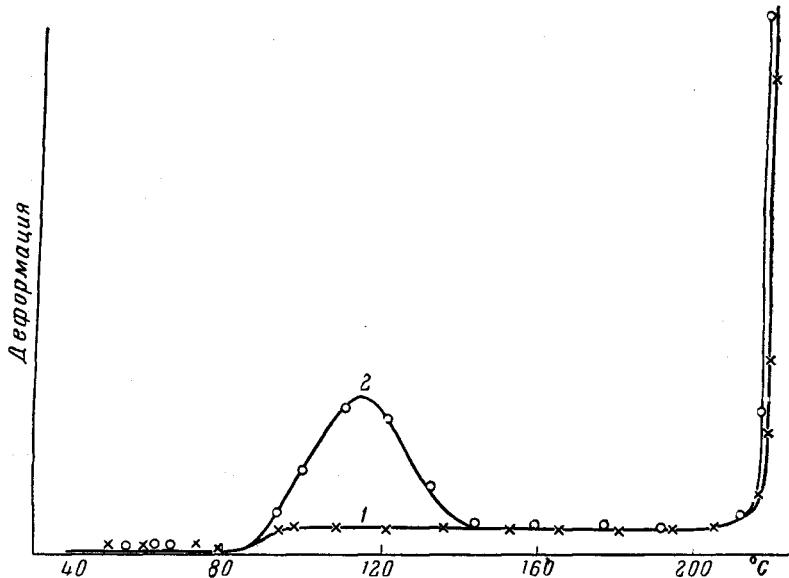


Рис. 1. Термомеханические кривые кристаллического (1) и аморфного (2) изотактического полистирола

также не деформируется до  $85^{\circ}$ , после  $85^{\circ}$  наблюдается значительное возрастание деформируемости и полимер переходит из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Однако при дальнейшем повышении температуры полистирол кристаллизуется, и его деформируемость резко уменьшается. Так как после  $140^{\circ}$  закристаллизовавшийся полистирол по механическим свойствам не отличается от исходного полимера, то их термомеханические кривые совпадают и оба полимера при  $215^{\circ}$  переходят в вязкотекучее состояние. Аналогичные результаты были получены в [2]. Следовательно, температуры стеклования кристаллического и аморфного изотактического полистирола совпадают.

Интересно изучить влияние различных пластификаторов на кристаллический и аморфный изотактический полистирол.

На рис. 2, а, б представлены данные о пластификации кристаллического полистирола, содержащего различные количества диметилфталата, хлористого цетила, дибутилсебацината. Все примененные пластификаторы сильно смещают температуру стеклования кристаллического полистирола и очень незначительно снижают температуру текучести, которая в данном случае определяется температурой плавления кристал-

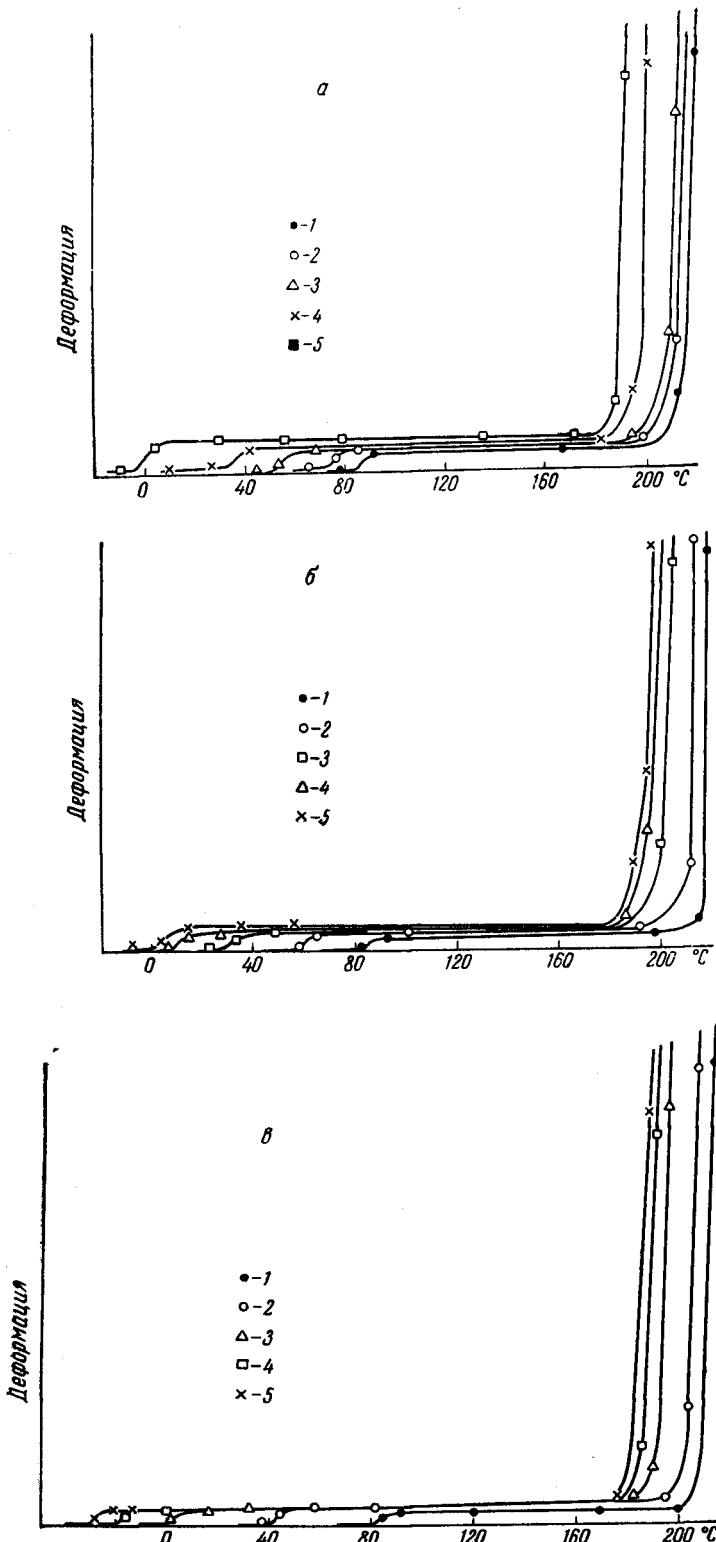


Рис. 2. *a*, *b*, *c*. Термомеханические кривые кристаллического полистирола,oplastифицированного: *a* — диметилфтаатом; *b* — дибутилсебацинатом; *c* — хлористым цетилом; 1 — полистирол, содержащий 10,5 % полистирол, содержащий 7,8 % хлористый полистирол, содержащий 7,8 % хлористый полистирол, содержащий 49,0 вес. % хлористый полистирол, содержащий 37,2 % полистирол, содержащий 37,2 % полистирол, содержащий 52,0 % полистирол, содержащий 61,0 вес. % дибутилсебацината

лов<sup>1</sup>. Температура стеклования ( $T_c$ ) и плавления ( $T_{пл}$ ), а также разность  $T_{пл} - T_c$  пластифицированных образцов кристаллического полистирола представлены в таблице. Из таблицы видно, что эта разность возрастает по мере увеличения содержания пластификатора. Таким образом, в описанных опытах показана возможность расширения путем пластификации температурного интервала, в котором твердый кристаллический полистирол, обладая несколько более высокой деформируемостью, не проявляет хрупкости.

Зависимость  $T_c$ ,  $T_{пл}$  и  $T_{пл} - T_c$  от количества и природы пластификатора

Наименование пластификатора	Плотность, $\text{г}/\text{см}^3$	Содержание пластификатора			$T_c$	$T_{пл}$	$T_{пл} - T_c$
		вес. %	объемн. %	мол. %			
Диметилфталат	1,19	0	0	0	85	215	130
		2,4	2,1	0,8	82	215	132
		6,0	5,4	2,6	75	210	135
		10,5	9,3	4,7	56	202	146
		16,5	14,8	7,6	36	193	157
		36,0	33,2	18,8	— 3	180	183
Дибутилсебацинат	0,934	0	0	0	85	215	130
		13,9	15,4	5,0	45	203	158
		37,2	40,0	14,3	— 3	192	195
		52,0	54,7	26,9	— 17	186	203
		61,0	63,7	34,9	— 28	184	212
Хлористый цетил	0,84	0	0	0	85	215	130
		7,8	9,4	3,3	60	210	150
		21,0	25,1	10,0	33	200	167
		35,5	40,7	17,8	10	194	184
		49	54,4	28,1	2	190	188
Декалин	0,872	0	0	0	85	215	130
		17,5	20,4	13,7	35	190	155
		48,0	53,0	40,9	— 8	160	152
		60,0	64,0	52,5	— 14	25	39

Аналогичные опыты по пластификации аморфного изотактического полистирола приведены на рис. 3, а, б, в.

Как видно из этих рисунков, форма кривой аморфного изотактического полистирола с характерным максимумом сохраняется. Однако величина деформируемости пластифицированных образцов полистирола увеличивается по мере увеличения содержания пластификатора и при достаточно высоких концентрациях образцы обладают очень большими эластическими деформациями.

Температура стеклования аморфного изотактического полистирола, снижаясь при увеличении количества введенного пластификатора, совпадает с температурой стеклования кристаллического полистирола, содержащего то же количество пластификатора.

Из изложенного следует, что смещение  $T_c$  в процессе пластификации не зависит от фазового состояния полистирола, а зависит только от природы пластификатора и его концентрации в полимере.

Сравнение опубликованных экспериментальных данных о пластифи-

<sup>1</sup> Заметим, что понижение температуры плавления в таких системах обусловлено не изменением строения кристаллических областей, а изменением состава окружающего кристалла вещества. Таким образом, снижение температуры плавления кристаллических полимеров обусловлено изменением термодинамических условий растворения кристаллических областей в сторону повышения растворимости. Это означает, что плавление пластифицированного полимера является одновременным процессом растворения кристаллов полимера (при сохранении их структуры) в окружающей их пластифицированной среде.

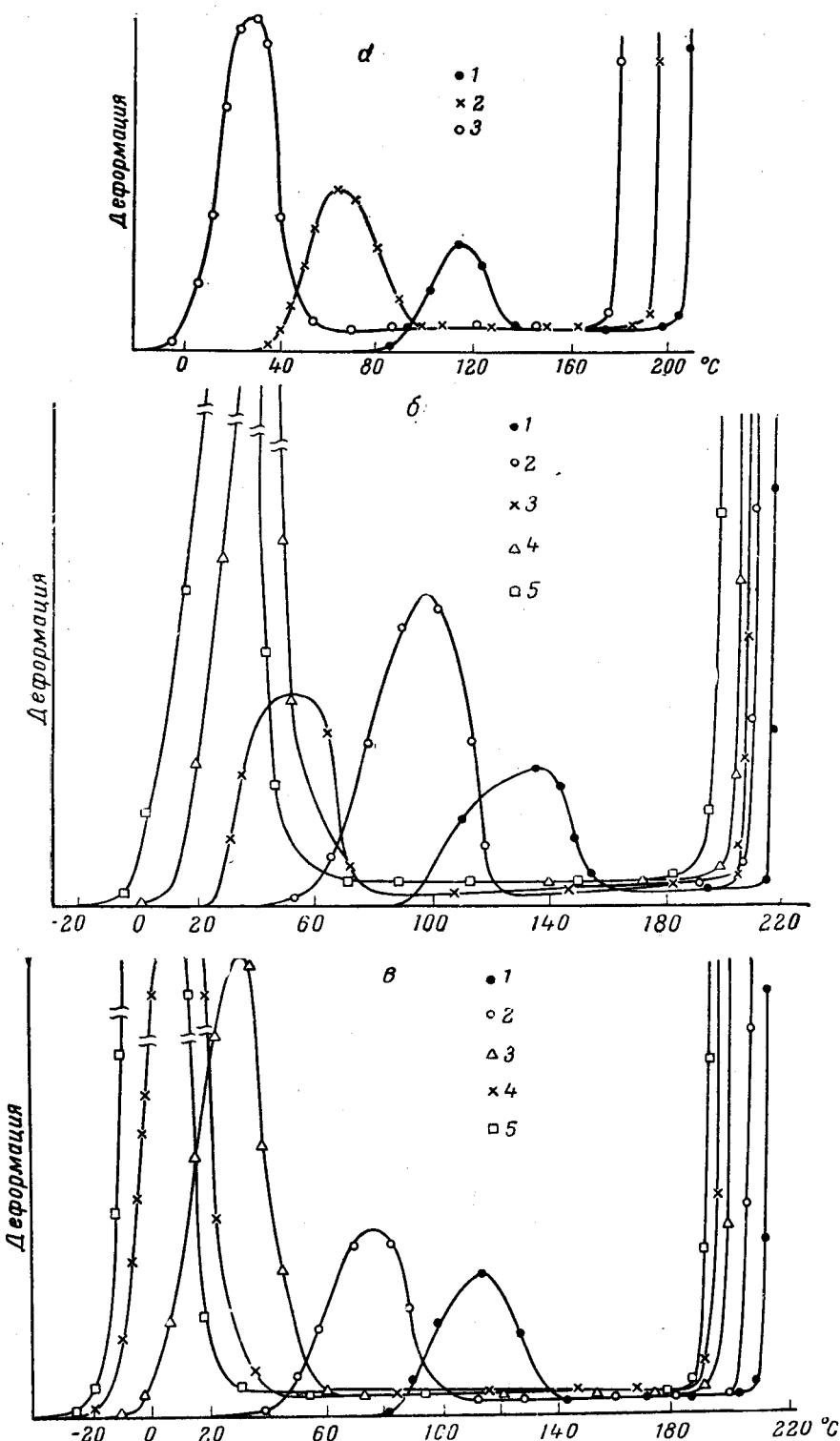


Рис. 3. *a*, *b*, *c*. Термомеханические кривые аморфного изотактического полистирола, пластифицированного: *a* — диметилфталатом; *b* — хлористым цетилем; *c* — дибутилсебацинатом

а: 1 — исходный аморфный полистирол; 2 — полистирол, содержащий 16,5; 3 — полистирол, содержащий 36,0 вес. % диметилфталата; б: 1 — исходный аморфный полистирол; 2 — полистирол, содержащий 7,8; 3 — полистирол, содержащий 21,0; 4 — полистирол, содержащий 35,5; 5 — полистирол, содержащий 49,0 вес. % хлористого цетила; в: 1 — исходный аморфный полистирол; 2 — полистирол, содержащий 13,9; 3 — полистирол, содержащий 37,2; 4 — полистирол, содержащий 52,0; 5 — полистирол, содержащий 61,0 вес. % дибутилсебацината

кации аморфного атактического полистирола [4,5] с данными, полученными нами по пластификации кристаллического полистирола, показывает, что в случае атактического полистирола даже небольшие концентрации пластификатора так эффективно смещают температуру текучести, что температурный интервал, в котором проявляется высокоэластическое состояние, все время уменьшается по мере возрастания концентрации пластификатора в полимере. В случае же кристаллического полистирола снижение температуры плавления полимера происходит настолько незначительно, что увеличение содержания пластификатора непрерывно увеличивает разность между  $T_{\text{пл}}$  и  $T_c$  даже при больших концентрациях пластификатора.

Когда же в процессе пластификации происходит полная аморфизация кристаллического полистирола (вследствие растворения кристаллов), то его поведение в широком интервале температур подобно поведению аморфного атактического полистирола. Примером такого действия пластификатора могут являться опыты с декалином, представленные на рис. 4.

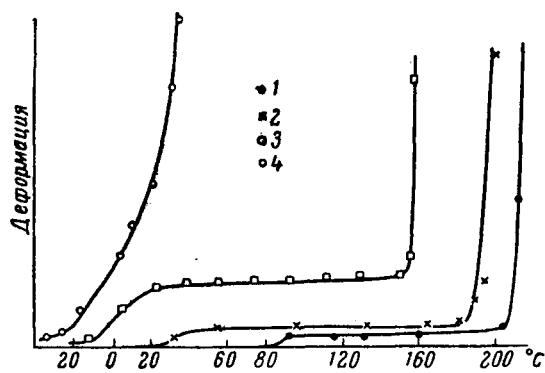


Рис. 4. Термомеханические кривые изотактического полистирола, пластифицированного декалином:

1 — исходный кристаллический полистирол; 2 — полистирол, содержащий 17,5%; 3 — полистирол, содержащий 48,0%; 4 — полистирол, содержащий 60,0% вес. % декалина

### Пластификация полиэтилентерефталата

Для того чтобы убедиться, что пластификация кристаллического полимера всегда расширяет температурный интервал, в котором проявляются их высокоэластические свойства, мы провели аналогичные опыты по пластификации полиэтилентерефталата. Особенностью пластификации полиэтилентерефталата является то обстоятельство, что при концентрации пластификатора более 9% скорость кристаллизации аморфного полиэтилентерефталата настолько возрастает, что получить пластифицированный аморфный полиэтилентерефталат с содержанием пластификатора выше 9% не представлялось возможным. На рис. 5 представлены экспериментальные данные для пластифицированного полиэтилентерефталата. Как и в случае аморфного изотактического полистирола, аморфный полиэтилентерефталат при 80° переходит в высокоэластическое состояние, а при дальнейшем повышении температуры кристаллизуется. Так же как у кристаллического полистирола, пластификация аморфного полиэтилентерефталата заметно смещает его температуру стеклования и практически не меняет температуру плавления. Термомеханические кривые пластифицированного кристаллического полиэтилентерефталата приведены на рис. 5, б. Температура плавления кристаллического полиэтилентерефталата практически не меняется при пластификации. Однако определение температуры стеклования и ее смещение в процессе пластификации затруднены. По-видимому, для определения этой температуры требуется применить гораздо большие напряжения.

Существенно было выяснить, сохраняются ли установленные для аморфных полимеров при пластификации правила объемных и молярных отношений для кристаллических полимеров [5, 6, 7]. На рис. 6, а, б

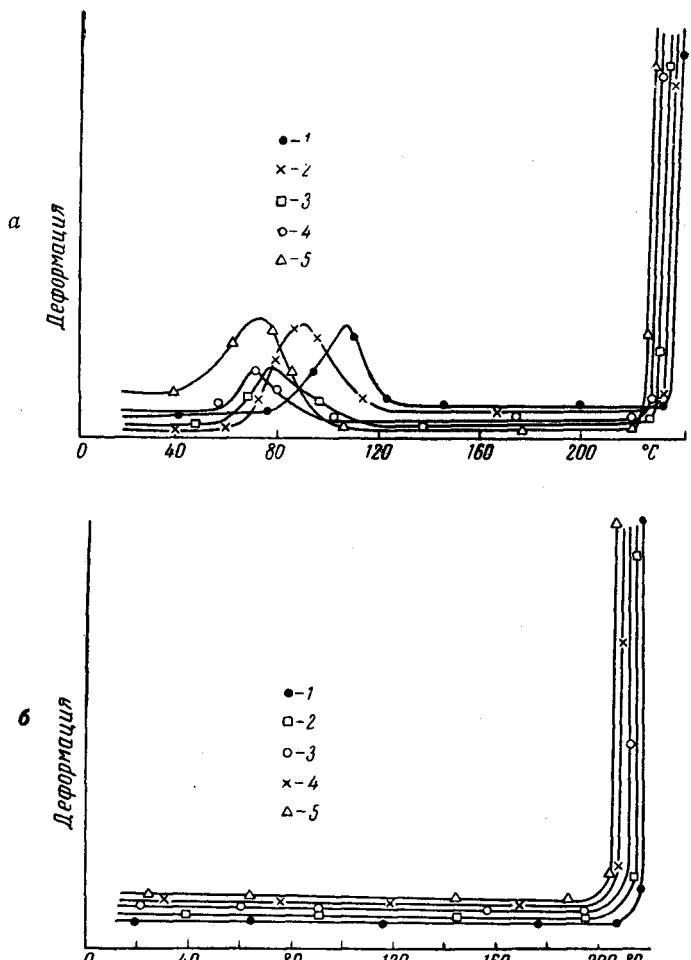


Рис. 5. Термомеханические кривые: а — аморфного, б — кристаллического полиэтилентерефталата, пластифицированного крезолом:

а: 1 — исходный аморфный полиэтилентерефталат; 2 — полиэтилентерефталат, содержащий 2%; 3 — полиэтилентерефталат, содержащий 4%; 4 — полиэтилентерефталат, содержащий 6%; 5 — полиэтилентерефталат, содержащий 9 ве.% крезола; б: 1 — исходный кристаллический полиэтилентерефталат; 2 — полиэтилентерефталат, содержащий 4%; 3 — полиэтилентерефталат, содержащий 9%; 4 — полиэтилентерефталат, содержащий 16%; 5 — полиэтилентерефталат, содержащий 23% крезола

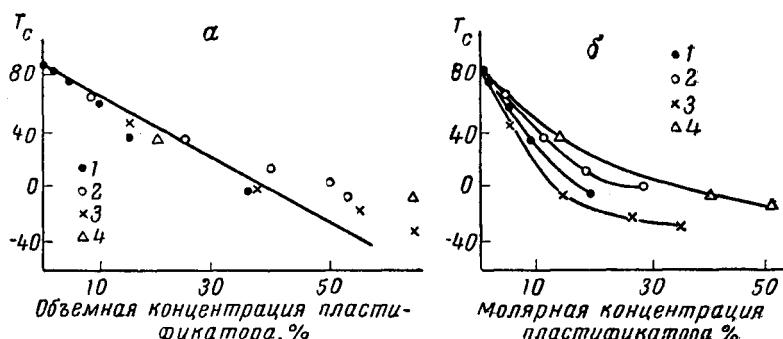


Рис. 6. а, б. Зависимость  $T_g$  пластифицированного изотактического полистирола:  
а — от объемной концентрации пластификатора; б — от его молярной концентрации  
1 — диметилфталат; 2 — хлористый пентил; 3 — дибутилсебацинат; 4 — декалин

представлены зависимости  $T_g$  пластифицированных полимеров от концентрации, выраженной в объемных и молярных процентах. Ясно видно, что в данной системе снижение температуры стеклования практически пропорционально объемной доле пластификатора, независимо от его природы. При больших концентрациях пластификатора наблюдается некоторое отклонение, вызванное, по-видимому, ограниченным смещением полимера и пластификатора.

### Выводы

1. Введение низкомолекулярных веществ приводит к снижению температуры стеклования совершенно аналогично тому, как это наблюдалось для полимеров, находящихся в аморфном состоянии.

2. Температура плавления кристаллических полимеров также снижается, но значительно меньше, чем температура стеклования. Следовательно, пластификация кристаллических полимеров приводит к расширению, а не смещению температурного интервала между температурой стеклования и температурой плавления.

3. Смещение температуры стеклования подчиняется тому же правилу объемных долей, как и в аморфных неполярных полимерных системах.

Физико-химический институт  
им. Л. Я. Карпова

Поступила в редакцию  
23 VII 1959

### ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. К аргин, Г. Л. С лонимский, Л. З. Р оговина, Коллоидн. ж., 19, 142, 1957.
2. В. А. К аргин, В. А. К абанов, И. Ю. М арченко, Высокомолек. соед., 1, 94, 1959.
3. В. А. К аргин, Т. И. С оголова, Ж. физ. химии, 23, 531, 1949.
4. В. А. К аргин, Ю. М. М алинский, Докл. АН СССР, 73, 967, 1950.
5. Ю. М. М алинский. Кандидатская диссертация, М., 1948.
6. С. Н. Ж урков. Докл. АН СССР, 47, 493, 1945; 49, 201, 1945.
7. С. Н. Ж урков, Р. И. Л ерман, Докл. АН СССР, 47, 109, 1945.

### PLASTICIZATION OF CRYSTALLINE POLYMERS. I. PLASTICIZATION OF ISOTACTIC POLYSTYRENE AND POLYETHYLENETEREPHTHALATE

*V. A. Kargin, T. I. Sogolova, G. Sh. Talipov*

#### S u m m a r y

In this study an investigation has been carried out into the action of various plasticizers on the thermomechanical properties of crystalline polymers. The introduction of low molecular compounds has been shown to widen the interval between the glass and melting temperatures. The lowering of the glass temperature obeys the same rule of partial volumes as in the case of non-polar amorphous systems.