

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том 2

СОЕДИНЕНИЯ

№ 1

1960

ПЛАСТИФИКАЦИЯ ПРИВИТЫХ СОПОЛИМЕРОВ ПОЛИВИНИЛОВЫЙ СПИРТ — СТИРОЛ И ПОЛИАКРИЛОВАЯ КИСЛОТА — СТИРОЛ

В. А. Каргин, Н. А. Платэ, В. П. Шибаев

Взаимодействие полимерных молекул с низкомолекулярными веществами — пластификаторами представляет большой практический интерес. Этому вопросу посвящен ряд работ, в которых исследуется механизм пластификации и закономерности в смещении температуры стеклования соответствующих полимеров. Несмотря на сложность механизма действия пластификаторов, для понимания которого необходимо учитывать конкретные особенности природы полимера и пластификатора, в общем виде существует два различных механизма пластификации — для полярных и для неполярных полимеров. В случае полярных полимеров снижение температуры стеклования при введении полярного пластификатора пропорционально молярной доле последнего [1], а для неполярных полимеров этот эффект пропорционален объемной доле введенного неполярного пластификатора [2]. Эти закономерности свидетельствуют о различной природе пластификации: блокировании полярных групп полимера, обуславливающих внутри- и межмолекулярное взаимодействие в макромолекулах первого типа и чисто геометрическом эффекте разбавления конденсированной фазы неполярного полимера при введении в него низкомолекулярных веществ.

Представляло несомненный интерес выяснить влияние пластификаторов на температуру стеклования привитых сополимеров, состоящих из полярных и неполярных компонентов. Очевидно, что наибольший интерес в этом случае представляют самые крайние по свойствам системы. В таких сополимерах можно было ожидать раздельного действия полярных и неполярных пластификаторов на каждый из компонентов, и в то же время выяснить некоторые особенности поведения привитого сополимера в целом по отношению к небольшим количествам низкомолекулярных веществ различной химической природы. При этом выбор таких привитых сополимеров, которые действительно представляют собой комбинации весьма полярных полимерных цепей с полиуглеводородными отрезками, и использование в качестве пластификаторов высококипящих полярных и неполярных жидкостей позволили бы изучить особенности пластификации подобных систем в наиболее чистом виде. В качестве объектов для исследования были взяты привитые сополимеры поливинилового спирта (ПВС) и стирола, и полиакриловой кислоты (ПАК) и стирола, полученные по методике, описанной нами ранее [3], а также привитый сополимер на основе полистирола и акриловой кислоты, полученный несколько другим способом [4]. Пластификаторами служили глицерин и тетрагидрофталиин (тетралин), причем изучалось действие каждого из них отдельно, а также при их совместном присутствии.

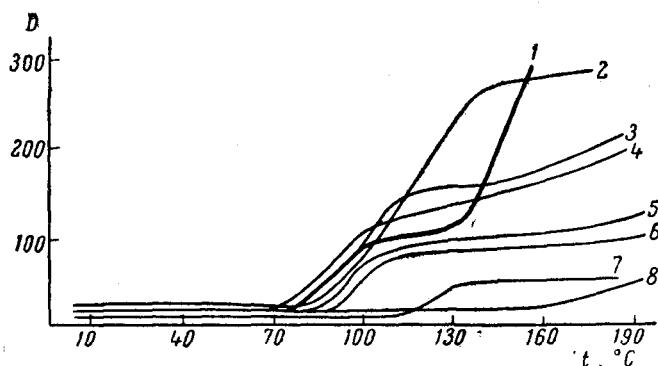
Результаты и их обсуждение

Термомеханические и структурные свойства. Прежде всего изучение термомеханических свойств привитых сополиме-

ров ПВС и стирола и ПАК и стирола, как это следует из рис. 1, показывает, что, как и в случае других сходных систем [4–6], температура стеклования исследуемых привитых сополимеров близка к температуре стеклования чистого полистирола, и образцы не подвергаются течению из-за наличия жестких молекул ПВС или ПАК. В то же время для системы ПВС — стирол наблюдается отчетливая тенденция к незначительному повышению T_c на 10–15° по мере увеличения содержания ПВС,

Рис. 1. Зависимость деформации от температуры

1 — полистирол; 2 — привитый сополимер ПАК-ПС (73 : 27); 3, 4, 5, 6 — привитые сополимеры ПВС-ПС (3 : 54 : 46; 4 : 56 : 44; 5 : 52 : 48; 6 : 72 : 28); 7 — ПАК; 8 — ПВС



что связано, на наш взгляд, с присутствием в продукте какого-то количества блок-сополимеров [3], содержащих сравнительно короткие участки цепей полистирола, в связи с чем общая жесткость системы повышается. Вообще в подобных системах, содержащих жесткие макромолекулы с сильно взаимодействующими группами, возможность реализации высокоэластического состояния зависит целиком от присутствия гибкого полимерного компонента, в данном случае полистирола, однако точка появления высокоэластической деформации будет сдвинута несколько в сторону более высоких температур из-за сильного внутри- и межмолекулярного взаимодействия полярных групп другого компонента. Заметим, что такое небольшое повышение T_c имеет место и для других систем, содержащих жесткие полимерные цепочки с сильно взаимодействующими полярными группами [4, 6].

На рис. 2 приведены рентгенограммы привитых сополимеров ПВС и стирола, из которых следует, что введение 28% полистирола в ПВС почти не изменяет структурной картины последнего, характерной для высокоупорядоченных полимеров. Увеличение содержания полистирола до 48% вызывает нарушение этой структурной картины, однако даже и в этом случае рентгенограмма отличается от рентгенограммы чистого полистирола в сторону большей четкости интерференционных колец, как это видно из сравнения рис. 2, в и г. Эти результаты хорошо согласуются с полученными нами данными для привитого сополимера амилозы и метилметакрилата [6], а также для системы полиметилметакрилат — полиэтиленсебацинат [7]. В этих привитых сополимерах также наблюдалось сохранение в известной степени структурной упорядоченности, характерной для одного из компонентов при содержании аморфного компонента до 50 и даже до 80%.

Пластификация. Исследовали три различных образца привитых сополимеров — сополимер ПВС — стирол (52 : 48 по весу) и сополимер ПАК — стирол (73 : 27), полученные механохимическим синтезом [3], и привитый сополимер полистирол (ПС) — акриловая кислота (88 : 12), полученный озонированием полистирола и последующей полимеризацией на нем акриловой кислоты [4]. Смесь навесок полимера и пластификатора тщательно перетирали в ступке, помещали

в закрытый бюкс и выдерживали 2 часа при 75° , после чего готовили образцы для исследования прессованием при 110 — 120° и давлении 50 кГ/см 2 . В случае применения в качестве пластификатора глицерина образцы привитого сополимера нагревали в большом количестве глицерина при $\sim 150^\circ$, после чего удаляли избыток глицерина, определяли его содержание в системе и готовили таблетки при указанных выше условиях.

Термомеханические свойства пластифицированных образцов изучали на динамометрических весах [8] при удельной нагрузке на образец 35 Г/мм 2 .

Система поливиниловый спирт — полистирол. На рис. 3 приведены термомеханические кривые для изученного сополимера с различным содержанием тетралина. Как видно из этих данных,

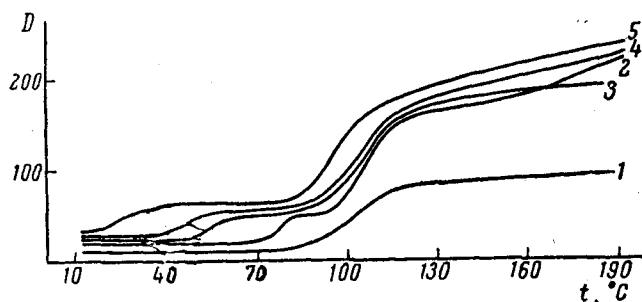


Рис. 3. Пластификация привитого сополимера ПВС — ПС (52:48) тетралином:

1 — привитый сополимер;
2 — 16%, 3 — 20%, 4 — 26%,
5 — 35% тетралина

T_c сополимера снижается пропорционально содержанию пластификатора, и эта зависимость носит линейный характер по отношению к объемной доле введенного глицерина (рис. 4). Кроме того, смещение T_c подчиняется закону объемных долей, найденному ранее [2] для чистого полистирола

при введении в него различных пластификаторов: $\Delta T_c = 275\varphi$, где φ — объемная доля пластификатора в системе. Таким образом, тетралин, будучи введен в привитый сополимер поливинилового спирта и стирола, вызывает пластификацию полистирольных участков последнего, в связи с чем общая температура стеклования сополимера, определяемая в основном наличием цепей полистирола, смещается в соответствии с объемом введенного пластификатора. (Здесь и далее количество введенного пластификатора рассчитывали по отношению к содержанию соответствующего компонента, в данном случае полистирола, в привитом сополимере.)

Вызывает интерес наличие второго подъема на термомеханических кривых рис. 3, положение которого остается почти неизменным на температурной шкале. Он лишь слегка смещается в сторону более низких температур при увеличении содержания тетралина. Природа этого явления, как нам представляется, носит двоякий характер. С одной стороны, это может быть проявлением упругой деформации каркаса из отдельных блоков поливинилового спирта, внутри которого расположены пластифицированные цепи полистирола. Подобное взаимодействие полярных групп может сказываться, как об этом упоминалось выше, на температуре стеклования привитого сополимера. С другой стороны, этот подъем может быть обусловлен нереализованным течением цепей полистирола, химически связанных с поливиниловым спиртом. Действительно, как

Рис. 4. Зависимость температуры стеклования привитого сополимера ПВС — ПС (52 : 48) от содержания тетралина

на рис. 3, положение которого остается почти неизменным на температурной шкале. Он лишь слегка смещается в сторону более низких температур при увеличении содержания тетралина. Природа этого явления, как нам представляется, носит двоякий характер. С одной стороны, это может быть проявлением упругой деформации каркаса из отдельных блоков поливинилового спирта, внутри которого расположены пластифицированные цепи полистирола. Подобное взаимодействие полярных групп может сказываться, как об этом упоминалось выше, на температуре стеклования привитого сополимера. С другой стороны, этот подъем может быть обусловлен нереализованным течением цепей полистирола, химически связанных с поливиниловым спиртом. Действительно, как

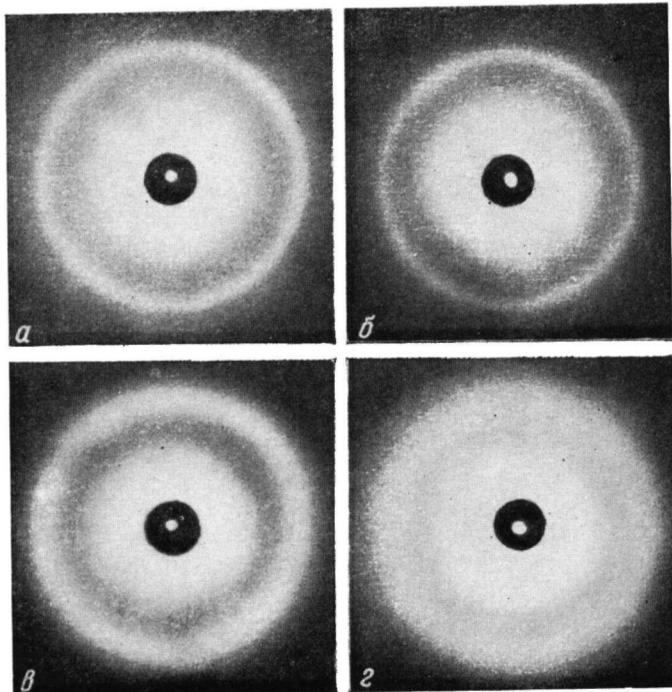


Рис. 2. Рентгенограммы привитых сополимеров и отдельных компонентов:

а — поливиниловый спирт; б — привитой сополимер (ПВС : ПС = 72 : 28); в — привитой сополимер (ПВС : ПС = 52 : 48); г — полистирол

это следует из рис. 5, введение 20% тетралина в чистый полистирол вызывает смещение температуры текучести последнего до $\sim 100^\circ$, что практически совпадает с местоположением наблюдалемого повышения деформации привитого сополимера. На это же указывает и частичное смещение второго подъема кривых при увеличении содержания тетралина — явление, аналогичное смещению температуры текучести полистирола при его пластификации. По всей вероятности, в данном случае оба рассмотренных механизма действуют вместе.

Несколько другая картина имеет место при введении в систему ПВС—ПС глицерина (рис. 6). В этом случае также наблюдается смещение T_c сополимера, однако оно не пропорционально количеству введенного глицерина. Действительно, первые 20% (по объему) глицерина снижают T_c на 40° , тогда как последующие 15% смещают ее дополнительно всего лишь на 12—15°. Поскольку в чистый полистирол не удается ввести даже в очень жестких условиях хотя бы 5% глицерина (полимер просто не смачивается последним), то естественно связать такое действие глицерина на систему ПВС—ПС с блокированием полярных групп поли-

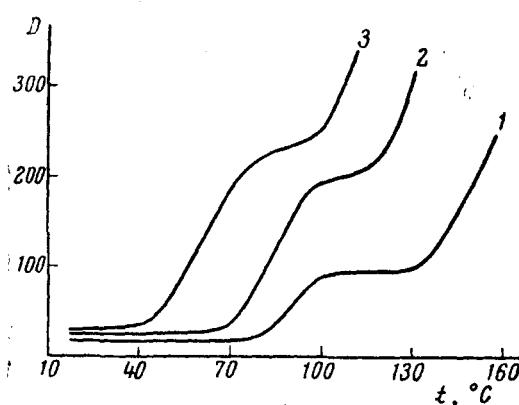


Рис. 5. Пластификация полистирола тетралином

1 — полистирол, 2 — 10 %, 3 — 20 % тетралина

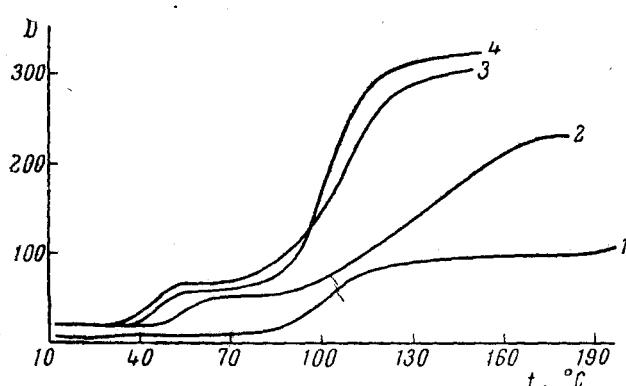


Рис. 6. Пластификация привитого сополимера ПВС — ПС (52 : 48) глицерином

1 — привитый сополимер; 2 — 20 %, 3 — 25 %, 4 — больше 30 % глицерина

винилового спирта гидроксильными группами глицерина. В самом деле, глицерин, проникая в сополимер, в первую очередь распределяется в областях, богатых участками ПВС, блокируя гидроксильные группы этого компонента. Узлы сетки, созданные взаимодействием полярных групп ПВС, разрушаются и T_c всей системы, связанная в какой-то степени с таким взаимодействием, снижается. Если добавить, что T_c чистого поливинилового спирта составляет $127-130^\circ$ [9], нетрудно себе представить такое снижение T_c сополимера при введении в него глицерина и вызванное пластификацией именно участков цепей ПВС. При дальнейшем добавлении глицерина наступает насыщение, когда, очевидно, все гидроксильные группы уже блокированы и T_c остается неизменной, а попытка увеличить количество глицерина приводит к выпотеванию его из таблетки в процессе приготовления образца. Интересно отметить, что количество глицерина, которое отвечает предельно низкой T_c сополимера, соответствует

тому рассчитанному количеству его, которое надо ввести, чтобы блокировать все полярные группы имеющегося в системе поливинилового спирта при условии, что одна молекула глицерина взаимодействует с двумя гидроксильными группами ПВС (использование всех трех гидроксильных групп глицерина вряд ли имеет место из-за стерических препятствий). При насыщении всех гидроксильных групп ПВС введению больших количеств глицерина препятствуют макромолекулы полистирола.

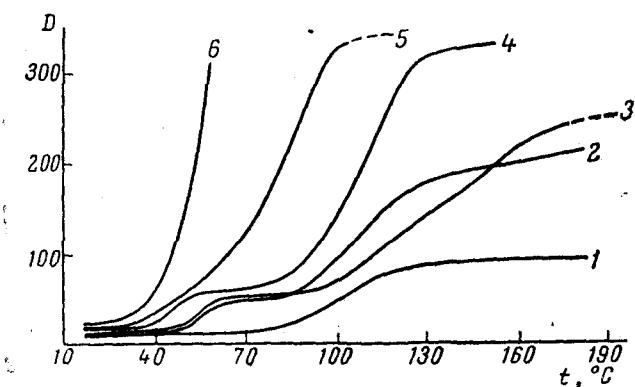


Рис. 7. Пластификация привитого сополимера ПВС — ПС (52 : 48) тетралином и глицерином

1 — привитый сополимер;
2 — 20 % тетралина; 3 — 20 %
4 — 25 % глицерина; 5 — 20 %
глицерина и 20 % тетралина;
6 — 25 % глицерина и 20 %
тетралина

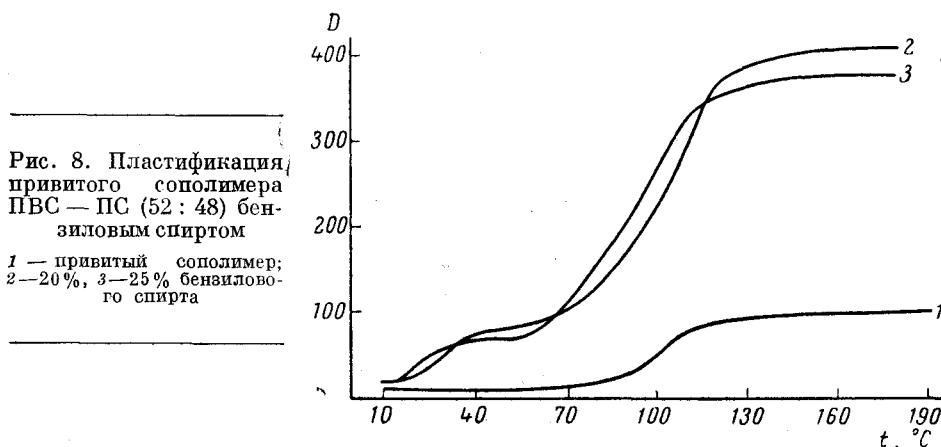
Сказанное подтверждается и тем, что в пластифицированных глицерином образцах сохраняется неизменным второй переход, связанный с размягчением участков полистирола (рис. 6). В этом случае, правда, наблюдается одна дополнительная особенность, которая заключается в том, что глицерин, будучи введен в систему, содержащую полистирол, действует в известном смысле на него так же, как и любой другой пластификатор, чисто объемно разбавляющий полимер. Это обуславливает некоторое смещение второй точки перехода, связанной с полистиролом. Однако это смещение невелико, что подчеркивает специфичность действия глицерина именно на поливиниловый спирт.

Раздельный характер пластификации при действии тетралина и глицерина подтверждается и тем, что, как следует из рис. 3 и 6, введением одного какого-либо пластификатора не удается перевести сополимер в текучее состояние. В то же время можно было ожидать, что дополнительное введение тетралина в уже пластифицированный глицерином привитый сополимер вызовет дополнительное снижение температуры размягчения, в результате чего способность к деформации образца резко увеличится. Действительно, как это следует из рис. 7, добавление 20 % тетралина в образец, содержащий уже 20 % и почти предельные для данной системы 25 % глицерина, приводит к появлению деформаций, приближающихся по своему характеру к течению при 45—50° (кривая 6). В этом случае наблюдается совместное действие пластификаторов на каждый из компонентов привитого сополимера, действие, в котором глицерин и тетралин дополняют и усиливают друг друга.

Привитый сополимер ПВС — ПС можно пластифицировать также бензиловым спиртом — пластификатором, содержащим и ароматическое ядро, и полярную группу. Соответствующие термомеханические кривые для этого случая приведены на рис. 8. Как следует из этих данных, бензиловый спирт оказывает двойное действие на привитый сополимер, и картина напоминает эффект совместного присутствия полярного и неполярного пластификаторов.

Система полиакриловая кислота — полистирол и полистирол — полиакриловая кислота. Изложенные выше закономерности были подтверждены в общих чертах и на примере привитых сополимеров акриловой кислоты и стирола. На

рис. 9 приведены соответствующие термомеханические кривые для сополимера, содержащего 73% ПАК и 27% ПС и различные количества пластификаторов. Введение 16% тетралина смешает T_c , связанную с полистиролом на 35—40° (кривая 3), а дополнительные 22% глицерина вызывают появление нового перехода при 25° и сохранение старого при 40—45° (кривая 5). Существование еще одного подъема на этой термомеханической кривой может быть связано с нереализованным течением полистирола.



Действие одного глицерина на эту систему носит более сложный характер, чем в случае системы поливиниловый спирт — полистирол, но, очевидно, имеет такую же природу, т. е. глицерин сначала проникает в участки поликарболовой кислоты, взаимодействуя с ее карбоксильными

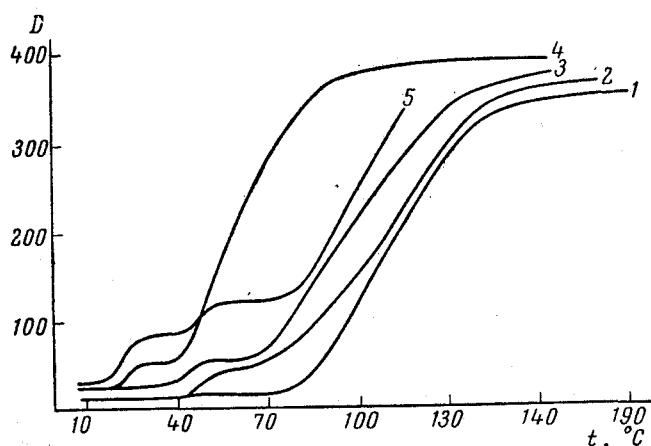


Рис. 9. Пластификация привитого сополимера ПАК — ПС (73 : 27) тетралином и глицерином

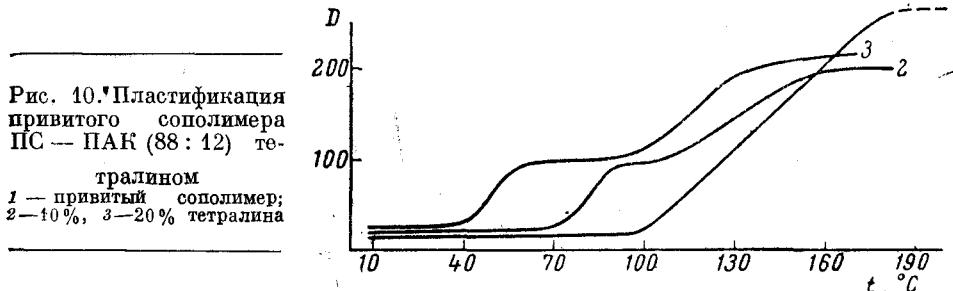
1 — привитый сополимер;
2 — 10 % глицерина; 3 — 16 % тетралина; 4 — 22 % глицерина;
5 — 22 % глицерина и 16 % тетралина

группами, вследствие чего жесткий и напряженный каркас ПАК приобретает способность к большим обратимым деформациям. Одновременно происходит в какой-то степени и общее объемное разбавление системы с некоторым увеличением подвижности полистирольных цепей.

Пластификация тетралином привитого сополимера полистирола и акриловой кислоты, содержащего 88% ПС (рис. 10), приводит к тем же закономерностям в смещении T_c , которые уже описаны выше для привитых сополимеров (рис. 3 и 9).

Таким образом, на примере трех привитых сополимеров, состоящих из полярных и неполярных компонентов, удалось проследить раздель-

ное действие полярных и неполярных пластификаторов на соответствующие компоненты. При введении тетралина пластифицируются цепи полистирола, а действие глицерина направлено в первую очередь на полярные группы поливинилового спирта или полиакриловой кислоты. В силу такого специфического действия пластификаторов, очевидно, в привитом сополимере дифильного типа, гидрофильные и гидрофобные участки цепей не могут быть расположены совершенно хаотически, че-редуясь друг с другом даже каким-то случайным образом. Структурные



данные и результаты пластификации предполагают наличие в такой системе микрообластей, содержащих участки цепей одинаковой химической природы, в которых сохраняется определенная структурная упорядоченность, свойственная, например, поливиниловому спирту или амилозе [6]. Отбор таких микрообластей может происходить самопроизвольно в процессе полимеризации или выделения привитого сополимера, и особенно легко, очевидно, протекает в условиях механо-химического синтеза. В последнем случае полимеризация имеющегося в системе мономера (стирола) происходит фактически на поверхности частиц поливинилового спирта или полиакриловой кислоты, подвергаемых интенсивному механическому воздействию с разрывом углерод-углеродных связей. Получающийся в этих условиях привитый сополимер состоит из многослойной частицы, в которой чередуются ПВС или ПАК и полистирол, причем последний образует и внешнюю оболочку частицы. Такое возможное строение привитых сополимеров подтверждается и тем, что они легко взаимодействуют с тетралином — растворителем для полистирола — и почти не смачиваются в обычных условиях глицерином. Для проникновения последнего через оболочку полистирола необходимы более жесткие условия, о которых упоминалось выше.

Наличие полимерных микрообластей, в которых сосредоточены участки макромолекул одинаковой химической природы, объясняет и особенность термомеханических свойств привитых сополимеров, которые суммируются из свойств исходных компонентов. В то же время растворимость привитых сополимеров, как правило, всегда хуже, чем растворимость отдельных гомополимеров из-за экранирующего влияния одного компонента на другой. Это влияние проявляется, например, и в изученной нами системе привитый сополимер — пластификатор в том, что при достаточных количествах последнего наступает насыщение и не удается ввести новых порций пластификатора из-за влияния второго, непластифицируемого компонента.

Выводы

- При пластификации привитых сополимеров поливинилового спирта и полиакриловой кислоты со стиролом можно осуществить раздельное действие полярного и неполярного пластификатора на каждый из компонентов сополимера. Введенный в систему тетралин пластифицирует только участки цепей полистирола в соответствии с правилом объемных долей, а глицерин действует в первую очередь на полярные группы по-

ливинилового спирта и полиакриловой кислоты. При совместном присутствии каждый из пластификаторов дополняет и усиливает действие другого.

2. Свойства привитых сополимеров в конденсированном состоянии — термомеханические, структурные, способность к пластификации — хорошо объясняются с точки зрения наличия в системе полимерных микрона областей одинаковой химической природы.

Московский государственный
университет
Химический факультет

Поступила в редакцию
14 XI 1959

ЛИТЕРАТУРА

1. С. Н. Журков, Р. И. Лерман, Докл. АН СССР, **47**, 109, 1945; С. Н. Журков, Докл. АН СССР, **47**, 493, 1945.
2. В. А. Каргин, Ю. М. Малинский, Докл. АН СССР, **73**, 967, 1950.
3. Н. А. Платэ, В. П. Шибаев, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **4**, 1853, 1959.
4. П. В. Козлов, М. М. Иовлева, Н. А. Платэ, Высокомолек. соед., **1**, 1100, 1959.
5. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Н. А. Платэ, И. И. Конорева, Высокомолек. соед., **1**, 114, 1959.
6. В. А. Каргин, Н. А. Платэ, Е. П. Ребиндер, Высокомолек. соед., **1**, 1547, 1959.
7. Г. С. Колесников, Цзэн Хань-мин, Изв. АН СССР, Отд. хим. н., 1959, 1336.
8. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Ж. физ. химии, **23**, 530, 1949.
9. R. Glash, Z. Runkiewick, Industr. and. Engng. Chem., **36**, 279, 1944.

PLASTICIZATION OF POLYVINYL ALCOHOL — STYRENE AND POLYACRYLIC ACID — STYRENE GRAFT COPOLYMERS

V. A. Kargin, N. A. Platé, V. P. Shibaev

S u m m a r y

A study has been made of the plasticizing action of tetralin and glycerine on polyvinyl alcohol — polystyrene and polyacrylic acid — polystyrene graft copolymers. It has been shown that the separate action of the polar and non-polar plasticizer can be realized on each of the components of the copolymer. Tetralin plasticizes only the polystyrene parts of the chain and shifts the respective transition temperature in accordance with the partial volume rule, whereas glycerol acts primarily on the polar groups of polyvinyl alcohol and polyacrylic acid. When jointly present the plasticizers supplement and intensify each other's action.

In the polyvinyl alcohol — styrene graft copolymers with 48% polystyrene content a definite structural ordering characteristic of polyvinyl alcohol is maintained. The properties (thermomechanical, structural, plasticizability) of graft copolymers in the condensed state is feasibly explained on assuming the existence in the system of polymer microregions where chain segments of the same chemical nature are accumulated.