

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Том IV

СОЕДИНЕНИЯ

№ 6

1962

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ ПЛАСТИФИКАТОРА НА ТЕМПЕРАТУРУ СТЕКЛОВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ

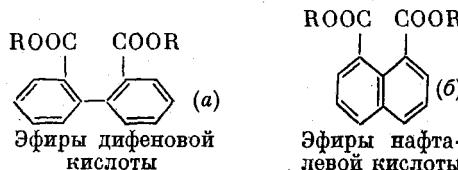
I. ПЛАСТИФИКАЦИЯ ПОЛИСТИРОЛА ЭФИРАМИ ДИФЕНОВОЙ И НАФТАЛЕВОЙ КИСЛОТ

*А. А. Тагер, А. И. Суворова, Л. Н. Голдырев,
В. И. Есафов, В. Л. Берестова*

Изучению влияния низкомолекулярных веществ на температуры стеклования полимеров (пластификация) посвящено много работ. В большинстве из них в качестве пластификаторов старались подбирать вещества, принадлежащие к разным классам органических соединений, совмещающиеся с данными полимерами. Однако при этом не связывают обычно закономерные изменения в химическом строении пластификаторов с их пластифицирующим действием. Систематическое изучение влияния строения молекул пластификаторов на температуры стеклования (T_c) полимеров имеется лишь в очень немногих работах и касается главным образом поливинилхлорида [1—2].

Для установления общих представлений о влиянии природы пластификатора на T_c полимеров и механизм пластификации необходим экспериментальный материал, основанный на изучении взаимодействия разных по природе полимеров и пластификаторов, внутри ряда которых химическое строение изменялось бы по каким-либо определенным закономерностям. В этом плане нами предприняты исследования влияния сложных эфиров различных кислот с различными алкильными радикалами на температуры стеклования высокомолекулярных соединений. Данная работа посвящена изучению пластифицирующего действия эфиров дифеновой и нафталевой кислот на полистирол.

В отличие от эфиров фталевой кислоты, нашедших широкое применение в практике, в молекуле которых содержится одно бензольное кольцо, исследованные эфиры относятся к двуядерным ароматическим системам: неконденсированным (а) и конденсированным (б).



Полистирол (ПСТ) был выбран нами в качестве полимера, в молекуле которого заместителями являются бензольные кольца, вследствие чего он родствен по строению с данными пластификаторами.

Экспериментальная часть

Объектом исследования служил нефракционированный блочный полистирол со средним молекулярным весом 200 000 (определен по вязкости бензольных растворов).

Пластификаторы. Сложные эфиры нафталевой кислоты получали из нафталевого ангидрида ($T_{пл}$ 274°) и диалкилсульфатов по методу [3, 4]. Дибутиловый эфир нафталевой кислоты получен из ее серебряной соли [5]. Моно- и диэфиры

дифеновой кислоты получали из ее ангидрида (т. пл. 119°) при взаимодействии со спиртами [6]. Все продукты подвергали тщательной очистке путем перекристаллизации из растворов соответствующих спиртов или перегонкой в вакууме. Их константы приведены в табл. 1.

Метод исследования. Были получены термомеханические кривые на динамометрических весах Каргина [7]. Применялось напряжение $\sim 1 \text{ кГ/см}^2$.

Таблица 1
Характеристики пластификаторов

Эфир	Сокращенное обозначение	$T_{\text{пл}}^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{кип}}^{\circ}\text{C}$	MR_D		Кислотное число		Число омыления	
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	найдено	вычислено
Дифеновой кислоты									
Метиловый	МД	109	—	—	—	216,2	218,9	439,0	437,2
Этиловый	ЭД	90	—	—	—	205,5	207,6	412,0	415,2
Бутиловый	БД	55	—	—	—	183,2	188,1	372,0	376,1
Диметиловый	ДМД	73	—	—	—	—	—	413,2	414,5
Диэтиловый	ДЭД	43—44	—	—	—	—	—	375,2	375,5
Этилбутиловый*	ЭБД	—	167—168 (1,5 м.м.)	91,89	90,66	—	—	341,0	343,8
Дибутиловый	ДБД	—	176—177 (0,5 м.м.)	101,98	99,90	—	—	314,5	316,0
Этилоктиловый*	ЭОД	—	—	110,57	109,14	—	—	290,9	293,7
Дигептиловый	ДГД	—	—	129,16	127,61	—	—	252,3	255,4
Нафталевой кислоты									
Диметиловый	ДМН	102	—	—	—	—	—	457,4	459,5
Диэтиловый	ДЭН	59	—	—	—	—	—	410,3	412,1
Дибутиловый	ДБН	51,5	—	—	—	—	—	342,0	341,7

* Смешанные эфиры получены впервые. Метод их синтеза будет описан в одном из следующих сообщений.

Совместимость. Набухание ПСТ в исследуемых эфирах при комнатной температуре происходило очень медленно. Поэтому для приготовления растворов смеси ПСТ и пластификатора длительно нагревали в запаянных ампулах до температуры 170—180°. При этом во всех случаях образовывались гомогенные прозрачные растворы. При охлаждении растворов полистирола с диэфирами дифеновой кислоты помутнение появлялось при температурах много ниже комнатной, для некоторых — в области температур —50° (табл. 2). Растворы ПСТ и нафталевых эфиров расслаивались в области комнатных температур, расслоение в системах сmonoэфирами дифеновой кислоты происходило при температурах 100—130°. Таким образом, ПСТ хорошо совмещается с диэфирами дифеновой кислоты, хуже совмещается с диэфирами нафталевой кислоты и плохо совмещается с monoэфирами.

Приготовление образцов. Ввиду большой липкости смесей полистирол-пластификатор приготовлять образцы таблетированием в пресс-форме было нельзя. Образцы готовили следующим образом: точно отвешенные количества полимера и пластификатора помещали в ампулы, которые запаивали, и в запаянной ампуле систему нагревали на глицериновой бане до образования гомогенного раствора. Эти растворы охлаждали до перехода их в стеклообразное состояние (—50—100°), затем ампулу разбивали, смесь извлекали, доводили до эластического состояния, разрезали, и образец помещали в специальную формочку, которую надевали на рабочий столик динамометрических весов.

Недостаток этого способа приготовления образцов, так же как и таблетирования, состоит в возможности химических изменений полимера при нагревании. Специальной проверкой нами было установлено, что при нагревании в течение 2 суток до температур 170—180° молекулярный вес ПСТ уменьшался в 2 раза.

Следует заметить, что при быстром охлаждении смесей помутнения мы не наблюдали. Расслоение в системах с monoэфирами и эфирами нафталевой кислоты начиналось только после 2—3 суток. Таким образом, при снятии термомеханической кривой мы имели дело с внешне однородными

образцами. Однако действительно однородными были образцы ПСТ и эфиров дифеновой кислоты, остальные образцы были микронеоднородные.

Термомеханическое исследование пластифицирующего действия пластификаторов. На рис. 1, а, б и в приведены термомеханические кривые систем ПСТ — пластификатор, содержащих 25 мол. % эфира. Из рисунков следует, что добавление пластификатора, как обычно, вызывает смещение всей термомеханической кривой в область более низких температур и, следовательно, понижение температуры стеклования (T_c) и температуры текучести (T_t) полимера. При некоторых концентрациях пластификатора наблюдается увеличение высокоэластичной деформации.

Значения T_c и T_t , полученные из рисунков 1, а, б и в, приведены в табл. 2, в которой даны также критические температуры смешения системы полимер — пластификатор. Обращает на себя внимание тесная связь между пластифицирующей способностью пластификатора (способностью его снижать T_c) и совместимостью* пластификатора с полимером. Кроме того, из представленных данных следует очевидное влияние на положение температуры стеклования размера алкильного радикала в молекуле пластификатора и строения ароматической части его молекулы.

Из данных таблицы видно, что моноэфиры дифеновой кислоты, не совмещающиеся с полистиролом при комнатных температурах (критическая температура смешения 100—130°), вызывают небольшое смещение T_c , т. е. являются плохими пластификаторами полистирола. Чем ниже критическая температура смешения, т. е. чем в большем температурном интервале совмещаются полимер и пластификатор, тем ниже температура стеклования.

На рис. 2 представлена графическая зависимость температуры стеклования от числа групп CH_2 в алкильных радикалах диэфиров дифеновой, нафталевой и фталевой кислот. Из рисунка отчетливо видно влияние размера алкильного радикала на температуру стеклования: по мере увеличения числа групп CH_2 в радикалах температура стеклования закономерно понижается; начиная с некоторого значения числа групп CH_2 , наблюдается возрастание T_c . Число групп CH_2 , соответствующих минимуму на кривых, разное для разных эфиров. В ряду диэфиров дифеновой кислоты минимум наблюдается для $n_{\text{CH}_2} = 10-12$; в ряду моноэфиров для $n_{\text{CH}_2} = 4$ (монобутиловый эфир пластифицирует хуже, чем моноэтиловый).

Из рис. 1, а, б и в и табл. 2 следует, что увеличение размера алкильного радикала примерно также влияет и на температуру текучести, однако

Таблица 2

Температуры переходов и критические температуры смешения систем
эфир — полистирол
(Мол. доля эфира 0,25)

Система эфир — полимер	T_c , °C	T_t , °C	$T_{\text{кр}} \text{ смешения}$ 5 мол. % растворов
чистый полистирол	105	148	—
Дифеновая кислота			
МД-ПСТ	70	109	100
ЭД-ПСТ	40	95	128
БД-ПСТ	59	105	—
ДМД-ПСТ	19	50	0,5
ДЭД-ПСТ	16	90	—32
ЭБД-ПСТ	—5	65	—49
ДБД-ПСТ	—9	21	—48
ЭОД-ПСТ	—11	16	—
ДГД-ПСТ	—3	67	+7
Нафталевая кислота			
ДМН-ПСТ	48	109	—
ДЭН-ПСТ	37	78	+25
ДБН-ПСТ	9	59	+28

* Совместимость — это способность образовывать истинные растворы пластификатора в полимере.

строгой закономерности здесь вывести не представлялось возможным вследствие наличия деструкции полимера при нагревании (стр. 805). Как известно, T_c полимера в области высоких молекулярных весов от молекулярного веса не зависит, а T_t очень чувствительна к изменению молекулярного веса [7, 8]. В специальных опытах мы установили, что ПСТ,

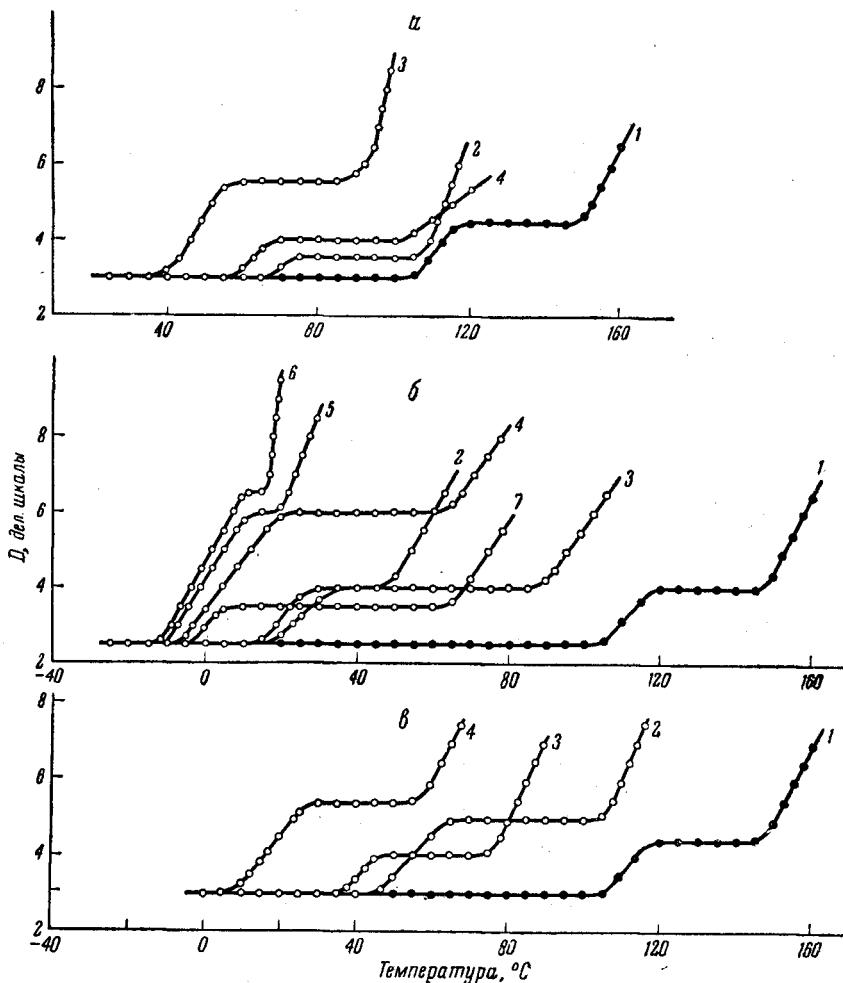


Рис. 1. Термомеханические кривые ПСТ, пластифицированного моноэфирями (а) и диэфирями (б) дифеновой кислоты и диэфирями нафталевой кислоты (в) (содержание эфиров в смеси 25 мол. %)

а: 1 — ПСТ; 2 — ПСТ + МД; 3 — ПСТ + ЭД; 4 — ПСТ + БД; 5 — ПСТ; 6 — ПСТ + ДМД; 7 — ПСТ + ДЭД; 8 — ПСТ + ЭБД; 9 — ПСТ + ДБД; 10 — ПСТ + ЭД; 11 — ПСТ + ДГД; 12 — ПСТ + ДМН; 13 — ПСТ + ДЭН; 14 — ПСТ + ДБН

прогретый в тех же условиях, что и пластифицированные образцы, и изменивший молекулярный вес в 2 раза, имел ту же T_c , что исходный ПСТ, а температуру текучести $+123^\circ$ против $+150^\circ$ для недеструктированного образца. Поскольку при приготовлении разных образцов интенсивность процесса деструкции могла быть разная, постольку никаких суждений о закономерностях в изменении T_t мы не делаем.

Из рис. 2 и 3, на которых представлена концентрационная зависимость T_c , видна очень большая роль строения ароматической части молекулы пластификатора: пластифицирующее действие диэфиров нафталевой кислоты менее эффективно, чем действие диэфиров дифеновой

кислоты. В то же время действие дифенатов и фталатов очень близко, в особенности при наличии в их молекулах двух бутильных радикалов (рис. 3).

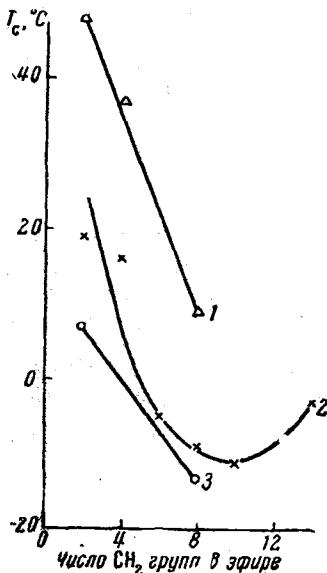


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость T_c пластифицированного ПСТ от длины алкильного радикала в молекуле эфира — пластификатора:
1 — нафтальевые эфиры; 2 — дифеновые эфиры; 3 — фталевые эфиры

Рис. 3. Концентрационная зависимость T_c ПСТ, пластифицированного дибутилнафталатом (1); дибутилдифенатом (2); дибутилфталатом (3)

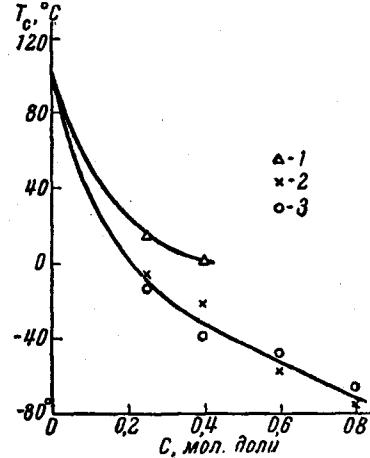


Рис. 3

Выводы

1. Исследовано влияние диэфиров дифеновой и нафтальевой кислот иmonoэфиров дифеновой кислоты на температуру стеклования полистирола.

2. Показана связь между пластифицирующей способностью пластификатора и его совместимостью с полистиролом: чем ниже критическая температура смешения, тем ниже T_c .

3. С увеличением размера алкильного радикала в молекуле эфира T_c закономерно понижается; с определенного значения числа CH_2 -групп наблюдается повышение T_c .

4. Monoэфиры дифеновой кислоты являются плохими пластификаторами полистирола, диэфиры нафтальевой кислоты снижают T_c значительно меньше, чем диэфиры дифеновой кислоты.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
21 III 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. F. Würstlin, H. Klein, Makromolek. Chem., 16, 1, 1955.
2. Ш. Л. Лельчук, В. И. Седлис, Ж. прикл. химии, 30, 412, 1041, 1957; 31, 887, 1958.
3. C. Graebe, E. Gfeller, Ber., 25, 653, 1893.
4. C. Graebe, Lieb. Ann., 340, 247, 1905.
5. W. Wislicenus, O. Ponndorf, Ber., 45, 410, 1912.
6. R. E. Deal, E. N. White, D. Mc Neilw, J. Appl. Chem., 3, 469, 1953.
7. В. А. Карагин, Г. И. Соголова, Ж. физ. химии, 23, 530, 1949.
8. В. А. Карагин, Ю. М. Малинский, Докл. АН СССР, 73, 5, 1950.

**EFFECT OF THE PLASTICIZER STRUCTURE ON THE GLASS TEMPERATURES
OF POLYMERS.****I. PLASTICIZATION OF POLYSTYRENE BY ESTERS OF DIPHENIC
AND NAPHTHALIC ACIDS**

*A. A. Tager, A. I. Suvorova, L. N. Goldyrev, V. I. Esafov,
V. L. Berestova*

S u m m a r y

The effect of the diesters of diphenic and naphthalic acids and the monoesters of diphenic acid on the glass transition temperature of polystyrene has been investigated. A relation has been revealed between the plasticizing capacity of the plasticizer and its compatibility with polystyrene; the lower the critical mixing temperature, the lower the T_g . The value of T_g gradually decreases with increase in size of the alkyl radical in the ester; T_g increases beginning with a certain number of CH_2 groups. Monoesters of diphenic acid are poor plasticizers of polystyrene; diesters of naphthalic acid lower the T_g much less than those of diphenic acid.