

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том IV

СОЕДИНЕНИЯ

1962

№ 6

**ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ И РАЗМЕРА МОЛЕКУЛ
ПЛАСТИФИКАТОРА НА ТЕМПЕРАТУРУ СТЕКЛОВАНИЯ
ПОЛИМЕРОВ**

**II. ПЛАСТИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА ЭФИРАМИ
ДИФЕНОВОЙ И НАФТАЛЕВОЙ КИСЛОТ**

***A. A. Tager, A. I. Suvorova, L. N. Gol'dyrev,
B. I. Esafov, L. P. Topina***

Данная работа является продолжением работы [1] и посвящена термомеханическому исследованию полиметилметакрилата (ПММА), пластифицированного эфирами дифеновой и нафталевой кислот.

Объектом исследования служил эмульсионный ПММА с молекулярным весом 230 000 (по вязкости). Названия, химические формулы, методика синтеза и характеристики пластификаторов приведены в первом сообщении [1]. Там же дано описание методики приготовления образцов. Термомеханические кривые были получены с помощью динамометрических весов Картина [2].

На рис. 1, а, б и в представлены термомеханические кривые непластифицированного и пластифицированного ПММА. Из рисунков следует, что добавление пластификатора к ПММА вызывает смещение термомеханической кривой в сторону более низких температур, вследствие чего понижается как температура стеклования (T_c), так и температура текучести (T_t). В сообщении [1] указывалось на возможность понижения температуры текучести вследствие деструкции полимера при нагревании. В данной работе этот эффект почти не оказывается, и из рис. 1, а, б и в и таблицы, полученной на основании этих рисунков, следует общая закономерность: в ряду всех эфиров, в определенном диапазоне величин алкильных радикалов, понижение T_c и T_t тем больше, чем больше число n групп CH_2 в этих радикалах (рис. 2). При этом с ростом размера алкильного радикала в молекуле пластификатора сужается температурный интервал эластичности, т. е. уменьшается разность $T_t - T_c$. Увеличение длины алкильного радикала в молекуле пластификатора, по-видимому, эквивалентно увеличению разбавления [3]. Начиная с определенного значения величины алкильного радикала, T_c и T_t возрастают.

На рис. 2 представлена зависимость температуры стеклования пластифицированных образцов от числа групп CH_2 в алкильном радикале пластификатора для диэфиров дифеновой и нафталевой кислот. Для сравнения приведены данные для ПММА, пластифицированного эфирами

Температура переходов систем
полиметилметакрилат — эфир
(Мол. доля эфира 0,25)

Система эфир — полимер	T_c , °C	T_t , °C
Дифеновая кислота		
Чистый ПММА	100	142
МД-ПММА	59,5	100
ЭД-ПММА	51	71
БД-ПММА	65	90
ДМД-ПММА	53	117
ДЭД-ПММА	48	92
ЭБД-ПММА	33	48
ДБД-ПММА	-4	15
ДГД-ПММА	-9	19
Нафталевая кислота		
ДМН-ПММА	54	83,5
ДЭН-ПММА	48	80
ДБН-ПММА	55	77,5

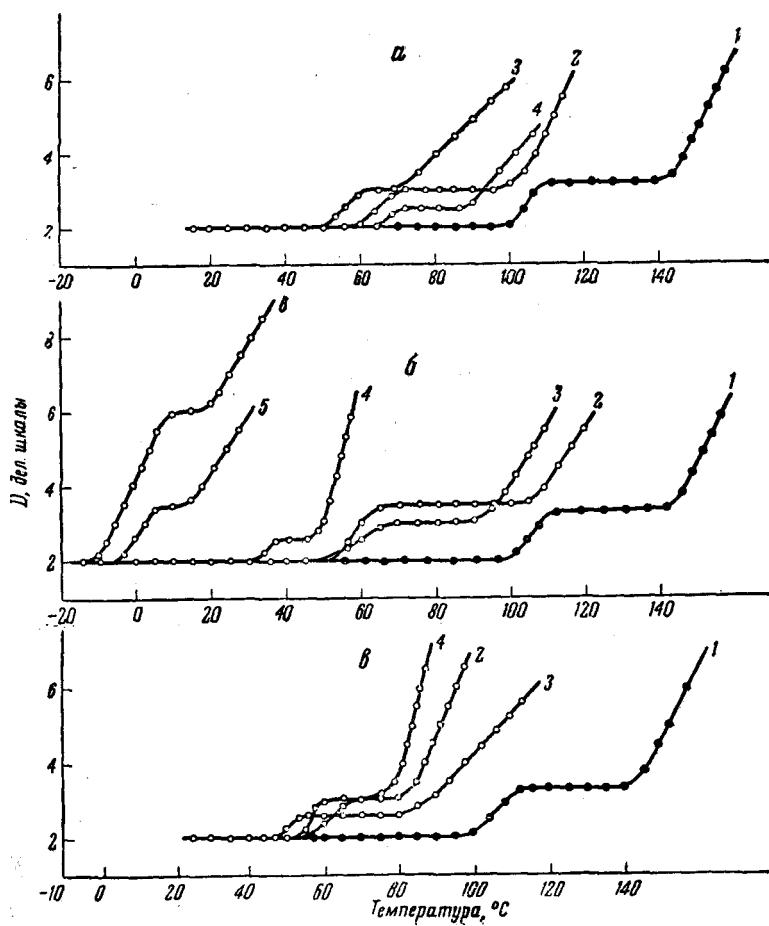


Рис. 1. Термомеханические кривые ПММА, пластифицированного: а — моноэфирами дифеновой кислоты; б — диэфирами дифеновой кислоты; в — дизэфирами нафталевой кислоты (содержание эфира во всех случаях 25 мол. %):
а: 1 — ПММА; 2 — ПММА + МД; 3 — ПММА + ЭД; 4 — ПММА + БД; б: 1 — ПММА; 2 — ПММА + ДМД; 3 — ПММА + ДЭД; 4 — ПММА + ЭБД; 5 — ПММА + ДБД; 6 — ПММА + ДГД; в: 1 — ПММА; 2 — ПММА + ДМН; 3 — ПММА + ДЭН; 4 — ПММА + ДБН

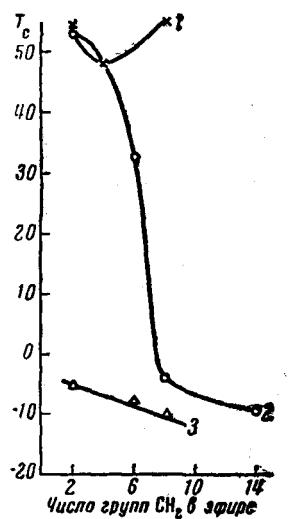


Рис. 2

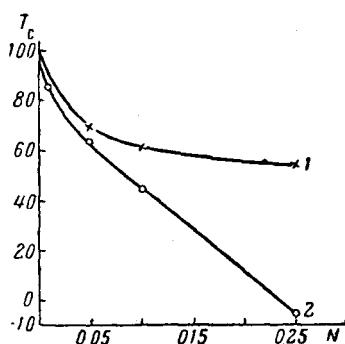


Рис. 3

Рис. 2. Зависимость T_g пластифицированного ПММА от длины алкильного радикала в молекуле эфира:

1 — ПММА — нафталаты;
2 — ПММА — дифенаты;
3 — ПММА — фталаты

Рис. 3. Концентрационная зависимость T_g , пластифицированного дигидринафталатом (1) и дигидрилдифенатом (2)

фталевой кислоты. Из рисунка отчетливо видна роль длины алкильного радикала и химического строения ароматической части молекулы пластификатора. Все кривые зависимости $T_c = f(n_{\text{CH}_2\text{-групп}})$ имеют минимум. При малой величине алкильного радикала пластифицирующее действие дифенатов и нафталатов примерно одинаковое и значительно меньше, чем у соответствующих фталатов. С увеличением величины алкильного радикала в ряду дифенатов их пластифицирующее действие резко улучшается (T_c изменяется от $+50^\circ$ до -10°) и становится близким к действию фталатов при $n=8$. Увеличение алкильного радикала в ряду нафталатов приводит к ухудшению пластифицирующего действия. Из рис. 3 отчетливо видна разница в действии дибутилдифената и дибутилнафталата.

Моноэфиры дифеновой кислоты являются очень плохими пластификаторами ПММА (таблица).

Обсуждение результатов

Экспериментальные данные, приведенные в сообщениях первом [1] и данном, позволяют сделать некоторые общие заключения о влиянии химического строения и размера молекулы пластификатора на положение температуры стеклования полистирола и полиметилметакрилата.

Прежде всего обращает на себя внимание тесная связь между способностью пластификатора понижать температуру стеклования полимера и его совместимостью с полимером. Эта связь отчетливо видна из данных табл. 2 сообщения I [1]. Чем ниже критическая температура смешения полимера с пластификатором, т. е. чем лучше он совмещается с полимером, тем больше снижается температура стеклования последнего. Пластификаторы, истинно растворяющиеся в полимерах только при очень высоких температурах, снижают T_c незначительно. Примером этого могут служить моноэфиры дифеновой кислоты, плохая совместимость которых с ПС и ПММА обусловлена присутствием в молекуле эфира полярной группы COOH .

Диэфиры являются менее полярными веществами, поэтому они лучше совмещаются с ПС и ПММА. Но пластифицирующее действие и совместимость диэфиров с указанными полимерами различны в зависимости от длины алкильного радикала и химического строения ароматической части молекулы пластификатора.

В отношении длины алкильного радикала в молекуле пластификатора при пластификации полистирола и полиметилметакрилата соблюдается закономерность, ранее установленная для поливинилхлорида [4], которая может считаться, по-видимому, общей для всех полимеров. Эта закономерность заключается в том, что T_c сначала понижается тем больше, чем больше CH_2 -групп в алкильном радикале пластификатора; с некоторого значения числа групп CH_2 в радикале температура стеклования начинает возрастать. Таким образом, зависимость T_c пластифицированного полимера от числа групп CH_2 в алкильном радикале молекулы пластификатора выражается кривой с минимумом, напоминающей кривую зависимости T_c поликарилатов и полиметакрилатов от числа групп CH_2 в боковых эфирных заместителях самого полимера (рис. 4) [5].

Такая закономерность может быть объяснена на основании современных представлений о механизме пластификации [6]. Молекулы пластификатора, попадая в среду макромолекул полимера, раздвигают послед-

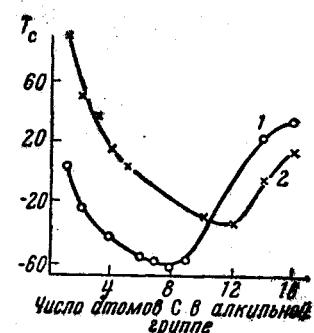


Рис. 4. Изменение T_c в ряду акрилатов (1) и метакрилатов (2)

ние, вследствие чего уменьшается вязкость системы. Колебательное движение звеньев цепи полимера облегчается и осуществляется до более низких температур. Это означает, что полимер отвердевает при более низкой температуре, т. е. T_c понижается. Чем больше величина алкильного радикала, тем больше раздвинуты макромолекулы, тем ниже T_c . Однако очень большие по размерам алкильные радикалы вызывают повышение T_c системы. Это может быть объяснено неблагоприятным геометрическим расположением молекул пластификатора и полимера в системе полимер — пластификатор [6], которое в значительной степени обязано специфике строения молекул самих пластификаторов. В этой связи следует остановиться на факте резкого отличия в пластифицирующем действии диэфиров дифеновой и нафталевой кислот. Первые являются при прочих равных условиях лучшими пластификаторами ПСТ и ПММА по сравнению со вторыми.

На рис. 5 приведены фотографии моделей некоторых эфиров, примененных в качестве пластификатора. В эфирах дифеновой кислоты

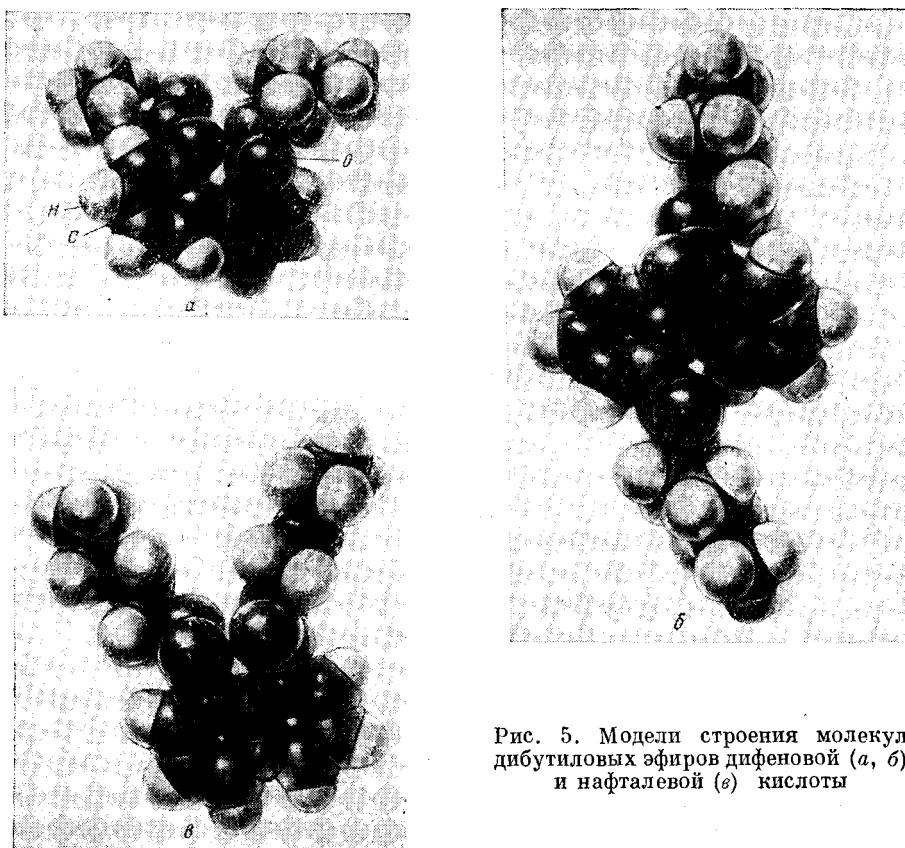


Рис. 5. Модели строения молекул дубитиловых эфиров дифеновой (а, б) и нафталевой (с) кислоты

возможны повороты относительно С—С-связи, соединяющей оба бензольных кольца [7]. Поэтому молекулы дифенатов могут принимать различные конформации и размещаться большим числом способов среди молекул полимера. Это обусловливает благоприятное геометрическое расположение молекул пластификатора и макромолекул полимера, их лучшую совместимость и более сильное пластифицирующее действие. У эфиров нафталевой кислоты, содержащих в молекуле конденсированную двуядерную систему, являющуюся жестким плоскостным образованием, число конформаций молекулы значительно меньше. Поэтому молекулы нафталатов

могут расположиться среди молекул полимера только небольшим числом способов, что затрудняет совмещение их с полимерами.

Наличие в молекуле дифенатов подвижной двуядерной системы сближает их с одноядерными системами — фталатами. Так, пластифицирующее действие дибутилдифената и дибутилфталата, взятых в эквимолярных количествах, одинаково и резко отлично от действия дибутилнафталата — вещества, в молекуле которого имеется конденсированная неподвижная двуядерная ароматическая система.

По-видимому, введение больших по размеру радикалов в молекулы, содержащие неподвижную конденсированную ароматическую систему, делает ее еще менее способной к конформационным превращениям. Поэтому уже дибутилнафталат пластифицирует хуже, чем диэтилнафталат. В то же время двуядерная неконденсированная система сохраняет свою подвижность до значительно больших по размерам радикалов (C_7H_{15}). Однако дальнейший рост радикалов, по-видимому, способствует уменьшению внутренней подвижности молекулы эфира и, как следствие этого, меньшему числу способов их расположения среди молекул полимеров.

Несомненно, большое значение имеет строение пластифицируемого полимера. Так, из сравнения экспериментальных данных следует, что полистирол лучше пластифицируется как дифенатами, так и нафталатами, чем полиметилметакрилат. В случае ПММА T_c в присутствии дигептилового эфира дифеновой кислоты ниже, чем в присутствии дигексилового, а в случае ПСТ минимум на кривой зависимости $T_c = f(n_{CH_3}\text{-групп})$ соответствует 10 группам CH_3 . Для поливинилхлорида, пластифицированного фталевыми эфирами, повышение T_c начинается только с динонилового эфира $n_{CH_3} = 18$ [4].

В заключение следует отметить, что на всех рисунках, приведенных в сообщении I и II, концентрация пластификатора приведена в молярных долях. Экспериментальные данные свидетельствуют о несоблюдении правила молярных концентраций [8].

Выводы

1. Исследовано влияние диэфиров дифеновой и нафталевой кислот и моноэфиров дифеновой кислоты на температуру стеклования полиметилметакрилата.

2. Показано, что с увеличением алкильного радикала в молекуле эфира T_c закономерно понижается, а с определенного значения числа n_{CH_3} , групп наблюдается повышение T_c .

3. Показано резкое отличие в пластифицирующем действии эфиров дифеновой и нафталевой кислоты.

4. Проведено обсуждение экспериментального материала по пластификации полистирола и полиметилметакрилата: связь пластифицирующего действия пластификатора с его совместимостью с полимером, роль строения ароматической части молекулы пластификатора.

5. Показано, что для исследованных систем полимер — пластификатор правило молярных концентраций не соблюдается.

Уральский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
21 III 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Тагер, А. И. Суворова, Л. Н. Голдырев, В. И. Есафов, В. Л. Берестова, Высокомолек. соед., 4, 803, 1962.
2. В. А. Каргин, Г. И. Соловова, Ж. физ. химии, 23, 530, 1949.
3. В. А. Каргин, Ю. М. Малинский, Докл. АН СССР, 73, 967, 1950.
4. F. Würgstlin, H. Kleip, Makromolek. Chem., 16, 1, 1955.
5. Ф. Бильмайер, Введение в химию и технологию полимеров, Изд. ин. лит., М., 1958, стр. 322.

6. В. А. Карагин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, Изд. Московского университета, 1960, стр. 159.
 7. В. Хюкель, Теоретические основы органической химии, т. 1. Изд. ин. лит., М., 1955, стр. 58.
 8. С. Н. Журков, Труды II конф. по высокомолекулярным соединениям. Изд. АН СССР, 1945.
-

**EFFECT OF THE PLASTICIZER STRUCTURE ON THE GLASS TEMPERATURES
OF POLYMERS**

**II. PLASTICIZATION OF POLYMETHYLMETHACRYLATE
BY ESTERS OF DIPHENIC AND NAPHTHALIC ACIDS**

*A. A. Tager, A. I. Suvorova, L. N. Goldyrev, V. I. Esaiov,
L. P. Topina*

S u m m a r y

The effect of diesters of diphenic and naphthalic acids and of monoesters of diphenic acid on the glass temperature of polymethylmethacrylate has been investigated. It has been shown that the value of T_g gradually diminishes with increase in size of the alkyl radical in the ester molecule, whereas an increase in value takes place beginning with a definite number of CH_2 groups. It has been shown that a sharp difference exists between the plasticizing abilities of diphenic and naphthalic esters. The experimental material on the plasticization of polystyrene and polymethylmethacrylate has been discussed from the standpoint of the relation between the plasticizing action of the compound and its compatibility with the polymer and of the part played by the aromatic fragment of the plasticizer molecule. It has been shown that the molar concentration rule does not hold for the polymer — plasticizer systems investigated.