

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том VII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 10

1966

УДК 678.01.53

ВЛИЯНИЕ РАЗМЕРА МОЛЕКУЛ ПЛАСТИФИКАТОРА НА ТЕМПЕРАТУРУ СТЕКЛОВАНИЯ ПОЛИМЕРА

*А. И. Суворова, А. А. Тагер, Н. И. Новиков,
Л. Н. Голдырев, В. И. Есафов, З. Г. Коновалова*

Эффективность пластификаторов, т. е. их способность понижать температуру стеклования (T_c) полимера, зависит от взаимодействия полимера с пластификатором, размера, формы и подвижности молекул последнего.

Роль размера молекул пластификатора в чистом виде правильнее всего изучать на примере пластификации полимера его низкомолекулярными фракциями, так как в этом случае межмолекулярное взаимодействие остается неизменным. При изучении такой «самопластификации» полистирола [1] было показано, что с увеличением молекулярного веса пластификатора при неизменном взаимодействии между компонентами T_c системы может только возрастать, так же как при увеличении молекулярного веса полимера [2, 3] — по кривой с насыщением.

Если размеры молекул пластификаторов близки, то различие в их пластифицирующем действии обвязано только взаимодействию компонентов. При этом часто вещества, имеющие малое сродство к полимеру, хорошо его пластифицируют [4—6]. Для создания научных основ пластификации требуется систематическое исследование взаимосвязи совместимости и эффективности пластификаторов с размером, формой и внутренней подвижностью их молекул. Подходящими для этой цели являются гомологические ряды эфиров органических кислот, ибо здесь мы наблюдаем постепенное закономерное увеличение размера молекулы пластификатора и постепенное изменение энергии взаимодействия между молекулами пластификатора и полимера.

Экспериментальная часть

Объектами исследования служили блочный полистирол (ПС) и сложные эфиры различных органических кислот, характеристики которых приведены в таблице.

Диметилфталат (ДМФ), дибутилфталат (ДБФ) и динонилфталат (ДНФ) были промышленными продуктами. Диоктил-, дигексил- и дидецилфталаты были синтезированы нами 15-часовым нагреванием в ксиоле фталевого ангидрида с двойным против теории количеством соответствующих спиртов [7]. Эфиры *o*-карбокситидро-коричной кислоты получали 20-часовым нагреванием ее с трехкратным избытком спиртов, содержащих 2 вес.% сухого HCl. Эфиры *r*- и *l*-камфарных кислот получали из ангидридов при взаимодействии их со спиртами [8, 9]. Все эфиры очищали перегонкой в вакууме.

Диаграммы смешения полимер — пластификатор. Взаимодействие компонентов, или их совместимость, оценивали по кривым взаимного смешения. Для этой цели смеси точно взвешенных количеств ПС и эфира в пробирке замораживали жидким азотом, откачивали до давления 10^{-2} мм рт. ст. и запаивали. Затем смеси прогревали 150 час. при 110° до образования гомогенных растворов. После термических обработок ПС

Характеристика пластификаторов

Кислота	Эфир	$[\alpha]_D$	Сокращенное обозначение	Мол. вес	$V_{\text{моль}}, \text{см}^3$	Т.кип, °C (мм)	d_4^{20}	n_D^{20}	MR_D		Число омыления	
									найдено	вычислено	найдено	вычислено
Фталевая	Диметиловый	--	ДМФ	194	163	123(5)	1,189	1,5170	49,30	50,27	--	--
	Дибутиловый	--	ДБФ	278	265	160(2)	1,050	1,4980	77,50	77,87	--	--
	Дигексиловый	--	ДГФ	334	331	214(5)	1,008	1,4950	101,80	96,35	--	--
	Диоктиловый	--	ДОФ	390	397	236(2)	0,983	1,4910	115,80	114,82	--	--
	Динониловый	--	ДНФ	418	422	252(2)	0,971	1,4890	124,50	124,06	--	--
	Дидециловый	--	ДДФ	446	464	280(1)	0,960	1,4830	133,0	133,29	--	--
<i>o</i> -Карбоксигидрокоричная *)	Дизтиловый	--	ДЭКК	266	242	160(5)	1,099	1,4932	67,24	66,56	444,3	448,3
	Дибутиловый	--	ДБКК	306	294	185(5)	1,037	1,4848	84,64	85,03	363,4	366,2
	Дигексиловый	--	ДГКК	362	364	215(4)	0,996	1,4800	103,35	103,50	303,3	309,5
	Дегептиловый	--	ДГепикк	390	397	--	0,984	1,4788	112,48	112,74	287,0	287,3
	Диоктиловый	--	ДОКК	418	430	220(1)	0,975	1,4778	121,47	121,97	264,9	268,1
Камфорная	Диметиловый	Рацемат	<i>r</i> -ДМК	229	214	146(20)	1,069	1,4595	58,43	58,72	--	--
	Диметиловый	— 47,1°	ДМК	229	214	111(5)	1,070	1,4600	58,41	58,72	489,3	491,6
	Дибутиловый	— 26,7°	ДБК	313	316	161(1)	0,993	1,4580	85,85	86,43	362,0	359,2
	Дигексиловый	— 19,5°	ДГК	369	381	178(1)	0,966	1,4562	103,74	104,90	300,5	304,5
	Диоктиловый	— 9,3°	ДОК	425	454	198(0,5)	0,936	1,4548	123,04	123,37	258,7	264,3

* Пластифицирующее действие эфиров *o*-карбоксигидрокоричной кислоты рассматривается в работе [15].

имел молекулярный вес 140 000. Температуру фазового расслоения ($T_{\text{ф.р.}}$) определяли путем медленного (0,2 град/мин) охлаждения растворов до помутнения и медленного нагревания до полного просветления.

Температуры стеклования определяли по термомеханическим кривым, полученным на динамометрических весах при напряжении 0,17 кГ/см². Образцы, содержащие 0,75 и более молярных долей полимера, готовили таблетированием растворов, подготовленных изложенным выше способом.

Образцы с меньшим содержанием полимера готовили путем нагревания растворов выше $T_{\text{ф.р.}}$ и выливания их в специальные формочки, которые помещали на столик динамометрических весов и быстро замораживали.

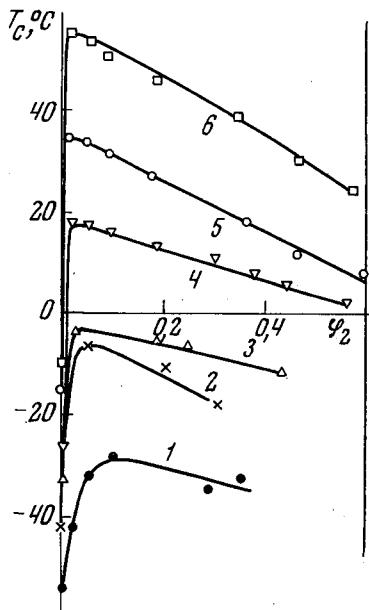


Рис. 1

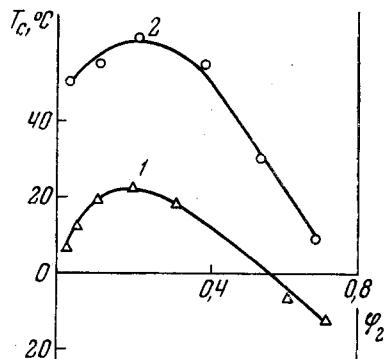


Рис. 2

Рис. 1. Диаграммы состояния систем ПС — фталаты:

1 — ПС — ДМФ, 2 — ПС — ДБФ, 3 — ПС — ДГФ, 4 — ПС — ДОФ, 5 — ПС — ДНФ, 6 — ПС — ДДФ

Рис. 2. Диаграммы состояния систем ПС — камфараты:

1 — ПС — ДГК, 2 — ПС — ДОК

Из рис. 1, 2, на которых приведены диаграммы смешения исследованных систем, видно, что во всех случаях наблюдаются верхние температуры смешения ($T_{\text{кр.}}$), лежащие в области малых концентраций полимера. Увеличение размера молекул пластификатора в гомологическом ряду приводит к повышению $T_{\text{кр.}}$ и понижению критической концентрации. Крутой наклон кривых в области более высоких концентраций указывает на то, что $T_{\text{ф.р.}}$ очень концентрированных растворов лежат в области температур ниже -20° . При таких низких температурах вязкость раствора очень большая, что приводит к замедленной кинетике расслаивания. В связи с этим нам не удалось определить $T_{\text{ф.р.}}$ в этой области концентраций: даже длительно выдержанные при низких температурах растворы оставались прозрачными. Это означает, что пластифицированные образцы, содержащие сравнительно небольшое количество пластификатора, при исследовании их температур стеклования были однородными, а образцы, содержащие большое количество пластификатора, представляют собой гетерогенную систему.

Для систем ПС — ДМК и ПС — ДБК в исследованной области температур во всей области концентраций мы не наблюдали расслоения, что указывает на лучшую совместимость с ПС указанных камфаратов по сравнению с соответствующими им фталатами.

На рис. 3, 4 приведена концентрационная зависимость температур стеклования этих же систем во всем диапазоне составов. Закономерное пересе-

чение кривых $T_c = f(N_2)$ свидетельствует о различном поведении высококонцентрированных и разбавленных растворов, а именно: в области больших разбавлений по мере увеличения размера алкильного радикала T_c повышается, а в области высоких концентраций, наоборот, с ростом алкильного радикала T_c понижается. Наглядно зависимость T_c системы от числа метиленовых групп в алкильном радикале пластификатора показана на

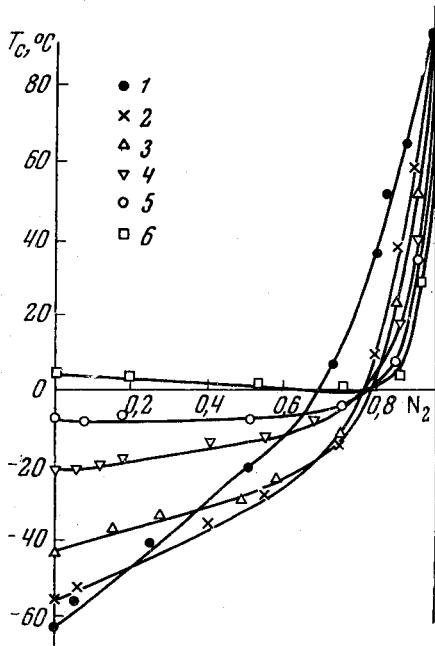


Рис. 3

Рис. 3. Температуры стеклования систем:
1 — ПС — ДМФ, 2 — ПС — ДБФ, 3 — ПС — ДГФ, 4 — ПС — ДОФ, 5 — ПС — ДНФ, 6 — ПС — ДДФ

Рис. 4. Температуры стеклования систем:

1 — ПС—*r*-ДМК, 2 — ПС—*l*-ДМК, 3 — ПС—ДБК, 4 — ПС—ДГК, 5 — ПС—ДОК

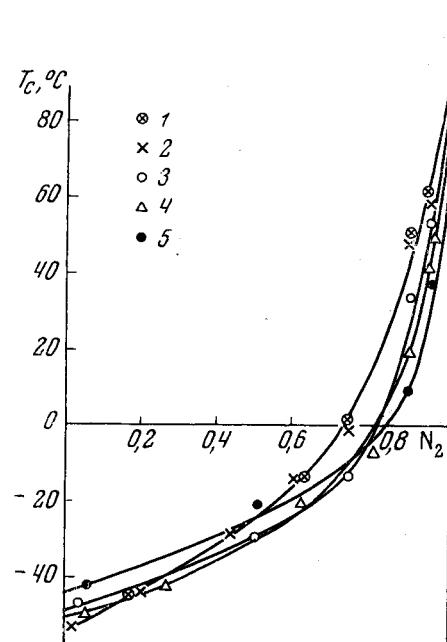


Рис. 4

рис. 5 для систем ПС — фталаты. Аналогично она выглядит и для систем ПС — камфараты, при этом никакой разницы в пластифицирующем действии *r*- и *l*-камфарата не наблюдается. Эта зависимость выражается кривой с минимумом, глубина которого и положение по оси абсцисс зависят от концентрации раствора: по мере увеличения концентрации глубина минимума уменьшается и его положение смещается в область, соответствующую более высокомолекулярным пластификаторам.

Обсуждение результатов

Таким образом, полученные нами данные указывают на обязательный экстремальный характер изменения T_c в зависимости от числа метиленовых групп в алкильном радикале эфира, взятого в качестве пластификатора, что подтверждается и другими исследованиями [10, 11]. Минимума можно не заметить, работая только с очень концентрированными системами, так как в этом случае он соответствует более высоким значениям молекулярного веса пластификатора.

Экстремальный характер зависимости T_c от размера молекул пластификатора свидетельствует об одновременном влиянии двух факторов: увеличения размера молекул пластификатора и вызванного этим понижения

энергии межмолекулярного взаимодействия, проявляющегося в закономерном повышении критической температуры смешения (рис. 1, 2). В области больших молекулярных весов пластификатора превалирующую роль играет T_c размер молекул, увеличение которого всегда приводит к повышению T_c (правые ветви кривых на рис. 5). В области сравнительно низких молекулярных весов пластификатора превалирующую роль играет понижение энергии взаимодействия эфира с полистиролом по мере увеличения алкильного радикала в его молекуле (левая ветвь кривых на рис. 5). Полученные закономерности согласуются с положением Канига [6], что «плохой растворитель должен быть хорошим пластификатором». Это положение, однако, справедливо только для области высоких концентраций полимера, и чем последняя выше, тем лучше пластифицируют менее совмещающиеся с полимером вещества, вводимые даже в ничтожных количествах [5].

Наблюдаемые закономерности, которые на первый взгляд кажутся парадоксальными, хорошо объяснимы с точки зрения развиваемых Каргиным и Козловым представлений о межпачечной пластификации [5, 12] и термодинамических исследований процессов набухания полистирола и других стеклообразных полимеров, ранее проведенных одним из нас [13, 14]. В области очень высоких концентраций полимера, тем больше, чем выше молекулярный вес пластификатора, молекулы последнего прони-

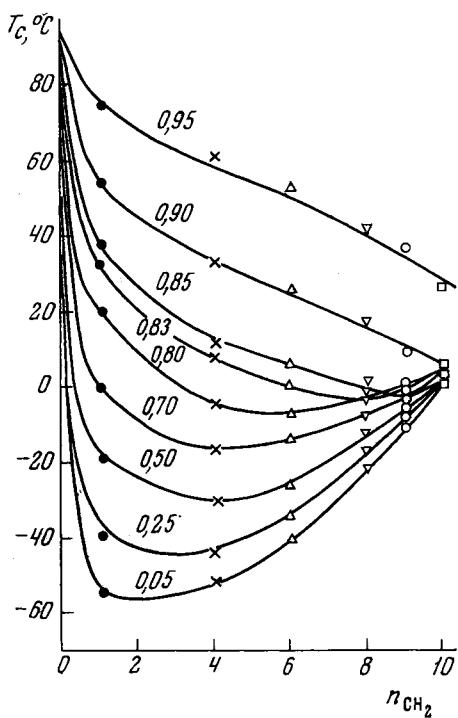


Рис. 5. Зависимость T_c от длины алкильного радикала в системах ПС — фталаты. Цифры на кривых — молярная концентрация ПС в системе (N_2)

кают только между пачками аморфного полимера. Полимер при этом играет роль сорбента, в порах которого (между пачками) адсорбируются молекулы растворителя. Плохой растворитель, который внутрь пачек проникать не в состоянии, в этой области концентраций, по-видимому, играет роль граничной смазки, облегчающей подвижность структурных элементов полимера. Действие такого плохого растворителя обусловлено его поверхностной активностью, которая возрастает с увеличением углеводородной части молекулы пластификатора.

Но все это справедливо только для области высоких концентраций полимера. При увеличении содержания плохо совмещающегося с полимером пластификатора происходит фазовое расслоение системы, и влияние оказывает только то количество пластификатора, которое самопроизвольно проникло в полимер или совместилось с ним. С дальнейшим разбавлением системы такими пластификаторами — «не растворителями» ее T_c практически не изменяется, как это отчетливо показано для систем ПС — ДДФ, ПС — ДНФ (рис. 3), нитратцеллюлозы (касторовое масло) и др. [5]. Пластификаторы, лучше совмещающиеся с полимером и способные проникать внутрь пачек, продолжают с увеличением их содержания в системе понижать ее температуру стеклования.

Выводы

1. Исследована пластификация полистирола эфирами фталевой и камфорной кислоты. Изучены диаграммы смешения систем полистирол — пластификатор.

2. Показано, что по мере увеличения размера алкильного радикала в молекуле эфира верхняя критическая температура смешения закономерно возрастает, что свидетельствует об ухудшении совместимости пластификатора с полистиролом.

3. Зависимость температуры стеклования от размера молекулы пластификатора выражается кривой с минимумом, глубина которого с увеличением концентрации полимера уменьшается, а положение смещается в сторону более высокомолекулярных пластификаторов.

4. Экстремальный характер зависимости T_g от числа метиленовых групп в алкильном радикале молекулы пластификатора объяснен одновременным действием увеличения размера молекулы и вызванного этим ухудшением совместимости. В области высоких концентраций полимера пластифицирующее действие улучшается с ухудшением совместимости компонентов.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
26 VII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. K. Ueberreiter, G. Kanig, Z. Naturforsch., 6a, 551, 1951.
2. P. Flory, T. Fox, J. Polymer Sci., 3, 647, 1948.
3. K. Ueberreiter, G. Kanig, J. Colloid Sci., 7, 569, 1952.
4. E. Ott, Сб.: Advancing Fronts in Chemistry, vol. 1, p. 75, N. Y., 1945.
5. В. Г. Тимофеева, П. В. Козлов, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд. АН СССР, 1963, стр. 167; П. В. Козлов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 660, 1964.
6. G. Kanig, Kolloid-Z., Z. Polymer, 190, 1, 1963.
7. «Препартивная органическая химия», Госхимиздат, М., 1959, стр. 353.
8. R. E. Deal, E. N. White, D. Mc Neilw, J. Appl. Chem., 3, 469, 1953.
9. B. Brühl, Ber., 24, 3408, 1891; 25, 1807, 1892.
10. F. Würtzlin, H. Klein, Makromolek. Chem., 16, 1, 1955.
11. Ш. Л. Лельчук, В. И. Седлис, Ж. прикл. химии, 30, 412, 1957; 31, 887, 1958; 31, 1397, 1958.
12. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Р. М. Асимова, А. И. Ананьев, Докл. АН СССР, 135, 357, 1960.
13. А. А. Тагер, Ж. С. Домбек, Коллоидн. ж., 15, 69, 1953.
14. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, Госхимиздат, М., 1963.
15. А. А. Тагер, А. И. Суворова, Высокомолек. соед., 8, 1698, 1966.

EFFECT OF THE SIZE OF PLASTICIZER MOLECULE ON POLYMER GLASS TEMPERATURE

A. I. Suvorova, A. A. Tager, N. I. Novikov, L. N. Goldyrev,
V. I. Esafov, E. G. Konovalova

Summary

It was studied plasticization of polystyrene with esters of phthalic and camphoric acids and phase diagrams for polystyrene — plasticizer systems. With increasing length of alkyl radical in the ester molecule the upper critical temperature of mixing was successively increased that meant worse compatibility of the plasticizer with polystyrene. The dependence of glass temperature on the size of plasticizer molecule was expressed with curve with minimum which depth was decreased with polymer concentration and the position was shifted to the plasticizers of higher molecular weight. The dependence of T_g on the number of CH_2 groups in alkyl radical in plasticizer molecule was explained with simultaneous increase of the molecular size and decrease of compatibility. In the region of high polymer concentrations the plastifying action was bettered with worse compatibility of the components.