

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
СОЕДИНЕНИЯ
1966

Том VIII

№ 10

УДК 678.01 : 53

ВЛИЯНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СТРОЕНИЯ МОЛЕКУЛ
ПЛАСТИФИКАТОРА НА ТЕМПЕРАТУРУ СТЕКЛОВАНИЯ
ПОЛИМЕРА

A. A. Tager, A. I. Suvorova

Накопленный в настоящее время экспериментальный материал свидетельствует о том, что при неизменном межмолекулярном взаимодействии с увеличением размера молекулы пластификатора T_c системы возрастает и достигает постоянного значения [1]; при ухудшении взаимодействия пластификатора с полимером по мере роста молекулы первого T_c системы изменяется по кривой с минимумом [2, 3]. Представляет интерес изучение поведения систем, в которых размер молекул пластификаторов постоянный, но имеет место закономерное изменение в их химическом строении. С целью выяснения этого вопроса были сравнены между собой системы, содержащие полистирол (ПС), пластифицированный эфирами разных органических кислот. При таком сравнении следует выражать зависимость T_c не от величины алкильных радикалов или молекулярного веса пластификаторов, а от их мольных объемов, значения которых приведены в табл. 1 предыдущего сообщения [4]. Таким образом, учитывается не только размер всей молекулы, но и плотность упаковки атомов в молекуле пластификатора.

Зависимость $T_c = f(V_{\text{мол}})$ приведена на рис. 1 для систем, содержащих одинаковое число молекул пластификатора ($N_2 = 0,25$). Из рисунка следует, что на всех кривых наблюдается минимум. При этом в области больших значений молекулярного объема ($V_{\text{мол}} > 350 \text{ см}^3$) превалирующую роль играет объем молекулы пластификатора, и различия в химическом строении нивелируются. Высокомолекулярные пластификаторы любого химического строения менее эффективны, чем низкомолекулярные.

Однако в области $V_{\text{мол}} < 350 \text{ см}^3$ при одинаковых значениях N_2 и $V_{\text{мол}}$ пластифицирующее действие эфиров различных кислот различается. (Следует указать, что при одном и том же числе молекул пластификатора ($N_2 = \text{const}$) постоянное значение $V_{\text{мол}}$ отвечает в гомологических рядах различных эфиров веществам с разным числом метиленовых групп в алкильном радикале.)

Могут быть две причины такого различия: 1) разница в энергиях взаимодействия пластификатора и полимера, обусловленная неодинаковой химической природой кислоты и разным числом метиленовых групп в алкильном радикале эфира. Это должно сказываться на величине теплоты смешения полимера с пластификатором; 2) различие в форме и внутренней подвижности молекул пластификатора, которое должно сказываться на значениях энтропии смешения компонентов. И то, и другое обуславливает величину термодинамического средства компонентов пластифицированной системы.

Роль термодинамического сродства всех компонентов при пластификации недавно была детально теоретически рассмотрена Канигом [5]. Согласно развитым им представлениям эффективность пластификатора, оценивающаяся разностью температур стеклования непластифицированного $T_{\text{сп}}$ и пластифицированного полимера, выражается уравнением:

$$T_{\text{сп}} - T_c = K_1 \cdot \frac{T_{\text{сп}}}{V_{fw}} + K_2 (A_{pp} - A_{pw}) + K_3 (A_{pp} - A_{ww}), \quad (1)$$

где V_{fw} — свободный объем пластификатора, увеличение которого согласно современным представлениям определяет увеличение удельного или мольного объема вещества; A_{pp} , A_{ww} и A_{pw} — величины термодинамического сродства соответственно между молекулами полимера, пластификатора и между полимером и пластификатором; K_1 , K_2 , K_3 — коэффициенты, зависящие сложным образом от соотношения компонентов в системе и их свободного объема. Из уравнения (1) следует,

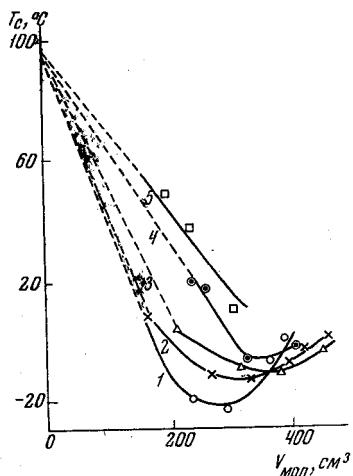


Рис. 1

Рис. 1. Температуры стеклования пластифицированного ПС в зависимости от размера молекул пластификатора:

1 — ПС — эфиры о-карбоксигидрокоричной кислоты, 2 — ПС — фталаты, 3 — ПС — камфараты, 4 — ПС — дифенаты, 5 — ПС — эфиры нафталевой кислоты

Рис. 2. Диаграммы смешения бутиловых эфиров: 1 — фталевой, 2 — о-карбоксигидрокоричной, 3 — дифеновой кислот

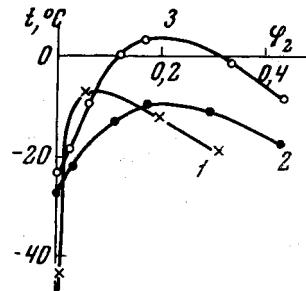


Рис. 2

что при одинаковом сродстве между компонентами ($A_{pp} = A_{ww} = A_{pw}$) два последних члена становятся равными нулю, и эффективность пластификатора определяется только первым членом, т. е. температурой стеклования самого полимера и молярным объемом пластификатора.

Это подтверждается тем, что полимеры с высоким значением T_c значительно лучше пластифицируются, чем полимеры с низким значением T_c [6]; при увеличении размера молекулы пластификатора эффективность его уменьшается (самопластификация). По существу, как указывает Каниг, это означает, что при одинаковой весовой доле ω_1 «много маленьких молекул всегда оказывают лучшее пластифицирующее действие, чем мало больших молекул». Действительно, если число молей пластификатора $n_1 = g_1 / M_1$, где g_1 — навеска, а M_1 — молекулярный вес, то при одинаковом значении g_1 или ω_1 величина n_1 тем больше, чем меньше M_1 .

Допустим теперь, что сродство между компонентами пластифицированной системы неодинаково ($A_{pp} \neq A_{ww} \neq A_{pw}$). В этом случае пластифицирующее действие определяется всеми членами уравнения. При этом ΔT_c тем больше, чем: 1) меньше V_{fw} , 2) меньше A_{ww} по сравнению с A_{pp} , т. е. чем меньше вязкость пластификатора, и 3) меньше A_{pw} по сравнению с A_{pp} , т. е. чем меньше сродство пластификатора к полимеру по сравнению со сродством цепей полимера друг к другу.

Из последнего условия Каниг делает вывод, что лучшими пластификаторами должны быть плохие растворители полимера. Однако малое термодинамическое сродство пластификатора к полимеру ограничивает возможность его проникновения в фазу последнего и, таким образом, возникает противоречие между способностью вещества понижать T_c и его совместимостью с полимером.

Для гомологических рядов веществ, у которых с увеличением размера молекулы сродство к полимеру убывает, это противоречие разрешается:

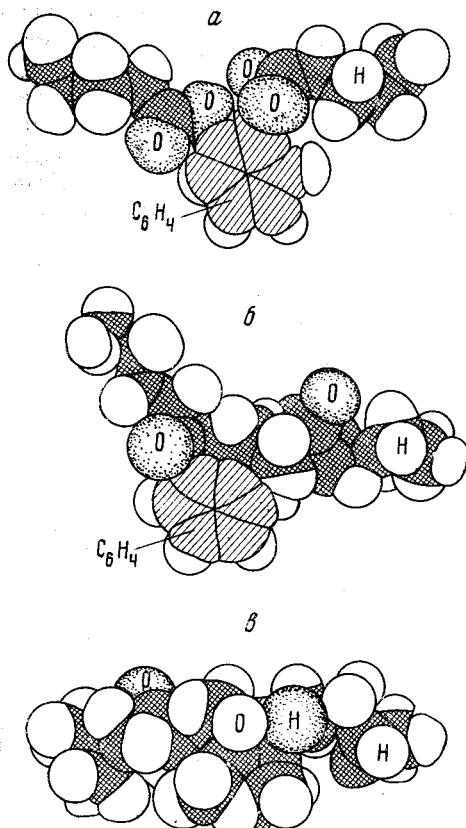
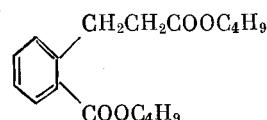


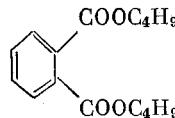
Рис. 3. Модели молекул: дибутилфталата (α), дибутилового эфира о-карбоксигидрокоричной кислоты (β), дибутилкамфарата (γ).

групп влияет на сопряжение ароматического кольца с карбонильной группой эфира, а также со слабым сродством ПС к углеводородным алкильным группировкам. Диаграммы смешения (рис. 2) также свидетельствуют о том, что в области больших концентраций полимера совместимость эфиров о-карбоксигидрокоричной кислоты с ПС хуже, чем у фталатов. Как следует из предыдущего сообщения [4], диметил- и дибутилкамфараты совмещаются с ПС лучше, чем соответствующие им фталаты. Следовательно, ΔT_c тем больше, чем хуже совместимость.

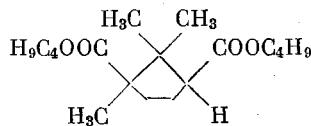
С другой стороны, молекулы эфиров о-карбоксигидрокоричной кислоты (рис. 3, б)



обладают большей внутренней подвижностью по сравнению с молекулами фталатов (рис. 3, а)



и поэтому могут принимать большее число конформаций, что, во-первых, облегчает их проникновение в фазу ПС и, во-вторых, обеспечивает большую гибкость молекул ПС в их присутствии. Молекулы низших камфаратов (рис. 3, б)



могут принимать удлиненную форму, что также способствует их проникновению в фазу полимера. Удлиненные, способные к конформационным превращениям молекулы легче могут проникать как между пачками, так и внутрь пачек ПС, в то время как для более жестких молекул пластификаторов это затруднено. Поэтому большее пластифицирующее действие эфиров *o*-карбоксигидрокоричной кислоты по сравнению с фталатами может быть также обусловлено благоприятной формой их молекул.

Отсюда понятно, что молекулы дифеновой и в особенности нафталевой кислоты, несмотря на ожидаемое хорошее энергетическое взаимодействие с ПС, будучи более жесткими [3], плохо проникают в фазу полимера и не обеспечивают достаточно хорошего пластифицирующего действия. Этот вывод находится в хорошем согласии с представлениями Гиббса и Димарзии [7], которые считают, что жесткие молекулы, имеющие стерические затруднения, являются худшими пластификаторами по сравнению с гибкими молекулами. Теория Канига не учитывает роли формы молекул пластификаторов.

Таким образом, весь имеющийся в настоящее время экспериментальный материал [2, 3, 8–11] и теоретические исследования [5, 7] позволяют сформулировать требования в отношении молекулярного строения пластификаторов.

Хорошими пластификаторами должны быть вещества с небольшими молекулами или вещества с достаточно большими молекулами (это необходимо из практических соображений малой летучести), но имеющие значительную внутреннюю подвижность и способные принимать удлиненные конформации. В составе молекулы пластификатора должны быть группы, обеспечивающие взаимодействие с полимером, и группы, слабо взаимодействующие как друг с другом, так и с молекулами полимера. В результате этого сильное взаимодействие между молекулами полимера должно заменяться на более слабое взаимодействие между молекулами пластификатора, при этом в наибольшей степени должна понижаться вязкость системы. Основная задача пластификации состоит в создании наибольшей подвижности в системе полимер — пластификатор, что может быть достигнуто изменением как энергии взаимодействия, так и энтропии, зависящей от формы и подвижности молекул пластификатора.

Выводы

Исследовано пластифицирующее действие эфиров органических кислот различного строения (фталаты, эфиры *o*-карбоксигидрокоричной кислоты, камфараты, дифенаты, нафталаты). Показано, что для веществ с равным молярным объемом пластифицирующее действие зависит как от взаимо-

действия полимера и пластификатора, так и от формы и подвижности молекул последнего. На основании полученных нами и имеющихся в литературе данных сформулированы основные требования к молекулярному строению пластификаторов.

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. F. Würstlin, H. Klein, Makromolek. Chem., **16**, 1, 1955.
3. А. А. Тагер, А. И. Суворова, В. И. Есафов, Л. Н. Голдырев, В. Л. Берестова, Высокомолек. соед., **4**, 809, 1962.
4. А. И. Суворова, А. А. Тагер, Н. И. Новиков, Л. Н. Голдырев, В. И. Есафов, Э. Г. Коновалова, Высокомолек. соед., **8**, 1692, 1966.
5. G. Kanig, Kolloid-Z., J. Polymer, **190**, 1, 1963.
6. В. Д. Зайцева, Г. М. Бартенев, Высокомолек. соед., **2**, 1301, 1960.
7. E. A. Diamazio, J. N. Gibbs, J. Polymer Sci., **A1**, 1417, 1963.
8. C. A. Agapostopoulos, A. I. Sogar, J. Polymer Sci., **57**, 1, 1962.
9. В. А. Воскресенский, Ж. прикл. химии, **31**, 7, 1958; В. А. Воскресенский и др., Ж. прикл. химии, **33**, 1, 1960; **34**, 1, 1961; **35**, 1, 1962.
10. F. Würstlin, H. Klein, Kunststoffe, **45**, 3, 1956.
11. Ш. Л. Лельчук, В. И. Седлис, Ж. прикл. химии, **31**, 5, 887, 1958.

THE EFFECT OF CHEMICAL STRUCTURE OF PLASTICIZER MOLECULES ON GLASS TEMPERATURE OF POLYMERS

A. A. Tager, A. I. Suvorova

Summary

It has been studied the plasticizing action of esters of different organic acids (*o*-phthalic, *o*-carbonylhydrocinnamic, camphoric, diphenic, napthalic). The plasticizing action for the compounds with equal molecular volume depends on the polymer—plasticizer interaction as well as on molecular motion of the latter. On the basis of the obtained and taken from literature data the main requirements to the molecular structure of plasticizers have been formulated.