

УДК 678.746:678.01:53

НЬЮТОНОВСКАЯ ВЯЗКОСТЬ И ТЕМПЕРАТУРА СТЕКЛОВАНИЯ
ПОЛИСТИРОЛА, ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ЭФИРАМИ
АРОМАТИЧЕСКИХ ДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ

*A. A. Tager, A. I. Suvorova, B. E. Dreval',
N. P. Gakova, S. P. Lutzkaya*

В настоящее время уже имеется большое число экспериментальных данных, доказывающих, что пластифицирующее действие пластификаторов определяется не только количеством введенного в полимер вещества, но и его химической природой, размером и формой его молекул [1—5]. Накопленный экспериментальный материал позволяет сформулировать особенности молекулярного строения хороших пластификаторов. Это должны быть вещества с размером молекул, обеспечивающим, с одной стороны, их малую летучесть, а с другой — проникновение в фазу полимера [6]. Молекулы пластификаторов должны обладать значительной внутренней подвижностью, способностью принимать разнообразные конформации. В составе молекул пластификатора должны быть группы, обеспечивающие взаимодействие с полимером, и группы, слабо взаимодействующие как друг с другом, так и с молекулами полимера [6].

В результате проникновения молекул пластификатора в полимер увеличивается подвижность всех элементов структуры последнего (звеньев, макромолекул, надмолекулярных структур), что проявляется как в понижении температуры стеклования (T_c), так и в понижении вязкости системы. Однако до настоящего времени не существует экспериментальных данных, свидетельствующих о корреляции этих параметров, что объясняется трудностью измерений T_c и вязкости в одной и той же области концентраций: T_c пластифицированной системы обычно измеряют в области высоких содержаний полимера, а вязкость — в области более разбавленных растворов. Нам известна только одна работа, в которой такие измерения проведены для одной и той же области концентраций [7].

В связи с вышеизложенным представлялось интересным детально исследовать вязкость и T_c одних и тех же пластифицированных систем в возможно более широком диапазоне концентраций с большим набором пластификаторов. Исследование концентрационной и температурной зависимости наибольшей ньютоновской вязкости растворов полистирола в ряду растворителей с закономерно изменяющимся химическим строением имеет также самостоятельный интерес.

Экспериментальная часть

Использовали нефракционированный блочный полистирол (ПС). Молекулярный вес определяли для образцов, прогретых в течение 150 час. при температуре 110°, что соответствовало режиму приготовления растворов ПС для исследования ньютоновской вязкости. Мол. вес. ПС, определенный вискосиметрически в растворе в бензole и рассчитанный по уравнению $[\eta] = 1,13 \cdot 10^{-4} M^{0.75}$ [8], составлял 140 000.

Пластификаторы представляли собой сложные эфиры различных органических кислот, подробная характеристика которых приведена в табл. 1 и ранее в [5]. Для некоторых из них были определены дипольные моменты (μ_0).

Для расчета постоянных дипольных моментов были использованы результаты измерения диэлектрической проницаемости растворов пластификаторов в бензоле. Измерения емкости проводили на частоте 400 Гц с помощью моста переменного тока МЛЕ-1, находившегося в комплекте с акустовым генератором ЗГ-4 и электронно-лучевым указателем равновесия типа ЭЛУР. Диэлектрическую проницаемость раствора рассчитывали по формуле:

$$\varepsilon_p = \frac{C}{C_0}, \quad (1)$$

где C — емкость ячейки с раствором и C_0 — емкость пустой ячейки. При расчете учитывали потери емкости, вызываемые подводящими проводами и другими металлическими частями ячейки.

Ячейка * состояла из двух алюминиевых электродов, разделенных фторопластовыми кольцами, в зазоре между которыми находился исследуемый раствор объемом 25 мл. При измерениях ячейку помещали в водяной терmostат при температуре $25 \pm 0,2^\circ$.

Расчет дипольных моментов пластификаторов проводили, исходя из предположения об аддитивности молярных поляризаций компонентов [9]. Мольную поляризацию пластификатора P_2 для каждой концентрации растворов рассчитывали по уравнению:

$$P_2 = \frac{P_{1,2} - P_1 N_1}{N_2}, \quad (2)$$

где $P_{1,2}$ и P_1 — мольная поляризация раствора и бензола соответственно, N_1 и N_2 — мольные доли бензола и пластификатора в растворе. Из графической зависимости P_2 от концентрации путем экстраполяции полученных прямых к $N_2 \rightarrow 0$ определяли мольную поляризацию пластификатора в бесконечно разбавленном растворе — P_2^0 . Это значение подставляли в уравнение Дебая:

$$\mu_0 = \sqrt{\frac{9kT}{4\pi N_A}} \cdot (P_2^0 - P_2^\infty), \quad (3)$$

где P_2^∞ — деформационная поляризация пластификатора, рассчитанная по уравнению Лоренц — Лорентца; T — температура, $^\circ\text{К}$; N_A — число Авогadro и k — постоянная Больцмана. Значения μ_0 приведены в шестой графе табл. 1, и для ДМФ рассчитанное значение μ_0 удовлетворительно совпадает с литературным [10].

Приведенные значения μ_0 свидетельствуют о том, что увеличение числа метиленовых групп в алкильном радикале эфира не оказывает влияния на величину дипольного момента, однако введение двух групп $-\text{CH}_2-$ между ароматическим ядром и карбоксильной группой приводит к его уменьшению (эфиры фталевой и *o*-карбоксигидрокоричной кислоты). Эфиры двухъядерной (дифеновой) кислоты имеют меньший дипольный момент по сравнению с эфирами одноядерной кислоты (фталевой). Введение метиленовой группы между ядрами вызывает увеличение дипольного момента, который особенно высок в том случае, когда между ядрами находится полярная группа $\text{C}=\text{O}$.

Обсуждение результатов

Соединение пластификатора к полимеру. В графах 7 и 8 табл. 1 приведены параметры, характеризующие взаимодействие пластификаторов с ПС — верхние критические температуры смешения и величины $\Delta\mu_1$ (разность химических потенциалов пластификатора в пластифицированной системе и в индивидуальном состоянии до смешения). Последняя величина характеризует термодинамическое средство между компонентами, которое тем больше, чем больше абсолютное значение $\Delta\mu_1$. Эти величины были рассчитаны по уравнению:

$$\Delta\mu_1 = RT \ln \frac{p_1}{p_1^0}, \quad (4)$$

где p_1 и p_1^0 — давление пластификатора, соответственно, над системой ПС — пластификатор и над чистым пластификатором, определенные методом эффузии [11].

* Ячейка была сконструирована А. П. Фефиловым.

Таблица 1

Характеристика пластификаторов и их сродства к полимеру

| Кислота | Эфир | Общая формула эфира | Мол. вес | Мольный объем $V_{\text{мол}}$, см^3 | Постоянный дипольный момент, $\mu_0 D$ | Химический потенциал смешения $\Delta \mu_1$, ккал/моль, при $N_2=0,9$ | Верхняя критическая температура смешения раствора, $T_{\text{крит.}}$, $^{\circ}\text{C}$ | Коэффициент вязкости при 60° , $cP \cdot 10^{-3}$ |
|---------------------------------|--------------------|---------------------|----------|--|--|---|--|--|
| <i>o</i> -Фталевая | Диметиловый (ДМФ) | | 194 | 163 | — | — | —28 | 3,9 |
| | Дибутиловый (ДБФ) | | 278 | 265 | 2,6 | 1500 (80°) | —6 | 4,9 |
| | Дигексиловый (ДГФ) | | 334 | 331 | — | — | —3 | 6,4 |
| | Диоктиловый (ДОФ) | | 390 | 397 | — | — | +18 | 7,9 |
| | Динониловый (ДНФ) | | 418 | 422 | — | — | +34 | 8,2 |
| | Дидециловый (ДДФ) | | 446 | 464 | — | — | +56 | 10,1 |
| <i>o</i> -Карбоксигидрокоричная | Дипропиловый (ДПК) | | 278 | 294 | 2,4 | — | —12 | 4,1 |
| | Дибутиловый (ДБК) | | 306 | 364 | 2,4 | 580 (80°) | —5 | 4,5 |
| | Дигексиловый (ДГК) | | 352 | 397 | 2,5 | — | —4 | 7,0 |
| | Диоктиловый (ДОК) | | 418 | 430 | 2,5 | — | +26 | 9,8 |
| Дифеновая | Дибутиловый (ДБД) | | 354 | 281 | 2,0 | — | +5 | 12,6 |
| Дифенилметандикарбоновая | Дибутиловый (ДБФМ) | | 368 | 340 | 3,0 | — | —7 | 14,8 |
| Бензофенондикарбоновая | Дибутиловый (ДББФ) | | 382 | 338 | 4,0 | 40 (120°) | +12 | 50,5 |

Из табл. 1 следует, что величины $\Delta\mu_1$ в ряду дифениловых эфиров фталевой, о-карбоксигидрокоричной и бензофенондикарбоновой кислот закономерно и значительно уменьшаются, а верхние критические температуры смешения ($T_{\text{крит}}$) повышаются. Все это свидетельствует об уменьшении термодинамического сродства между компонентами, которое в дальнейшем мы будем оценивать величиной $T_{\text{крит}}$. Чем хуже сродство, тем выше $T_{\text{крит}}$.

Приведенные в табл. 1 данные свидетельствуют об отсутствии корреляции между термодинамическим сродством ПС к пластификатору и дипольным моментом последнего. Так, например, гомологи-эфиры имеют одинаковый дипольный момент, а $T_{\text{крит}}$ смешения их с ПС отличается на десятки градусов. Так как дипольный момент не является, как известно, эффективной мерой полярности веществ, то в работе была сделана попытка расчета обобщенных дипольных моментов ($m_{\text{об}}$) пластификаторов по уравнению Семенченко [12], в которое вместо кристаллографического радиуса подставляли значения мольных объемов пластификаторов. При этом было обнаружено отсутствие корреляции и между $m_{\text{об}}$ и $T_{\text{крит}}$, т. е. термодинамическим сродством компонентов. Это объясняется тем, что термодинамическое сродство зависит не только от энергии взаимодействия, которая связана с полярностью вещества, но в значительной степени обусловлено формой и размером молекулы пластификатора, влияющих на энтропию взаимодействия. Понятно поэтому, что сопоставления сродства компонентов с μ_0 пластификаторов, проводимые в некоторых работах, как правило, неудачны.

Результаты опыта свидетельствуют о том, что улучшение сродства пластификатора к ПС вызывается увеличением доли ароматических групп в составе молекулы и увеличением гибкости последней, способности молекулы к конформационным превращениям.

Уменьшение доли ароматической части молекулы ведет к ухудшению взаимодействия пластификаторов с ПС, к сужению температурной области гомогенного смешения. Это отчетливо проявляется в рядах пластификаторов-гомологов, когда независимо от природы «основной» части молекулы с увеличением размера алкильного радикала в группе $-\text{COOR}$ $T_{\text{крит}}$ системы закономерно повышается. Уменьшение доли ароматической части молекулы и возрастание доли алифатической части при переходе от эфиров о-фталевой к эфиркам о-карбоксигидрокоричной кислоты приводит к ухудшению термодинамического сродства пластификатора к ПС. По-видимому, сродство ПС к молекулам низкомолекулярных веществ в значительной степени обязано взаимодействию π-электронов ароматических колец, поэтому все факторы, осложняющие это взаимодействие, ведут к ухудшению взаимной растворимости компонентов.

Наибольшая ньютонаевская вязкость пластифицированных систем. Нами была изучена наибольшая ньютонаевская вязкость пластифицированных систем, которая по современным представлениям характеризует течение системы с «неразрушенной» структурой, а точнее — со структурой, разрушающейся под влиянием небольших напряжений сдвига и восстанавливющейся сразу же тепловым движением [13].

Измерения наибольшей ньютонаевской вязкости ($\eta_{\text{найб}}$) проводили в широком диапазоне концентраций, при этом вязкость менялась на 11 десятичных порядков. В связи с этим для ее измерения применяли различные приборы, типы которых и диапазоны измеренных на них параметров даны в табл. 2.

При работе использовали капилляры с таким отношением длины к радиусам (l/r), что входовые поправки были пренебрежимо малы по сравнению с длиной капилляра [17].

Растворы готовили путем прогрева смеси компонентов при 110° в течение 150 час. и заливали при комнатной температуре в вискозиметры. Из твердых растворов прессовали таблетки для испытания на микровискозиметре.

Таблица 2

Типы использованных приборов и диапазоны измеренных на них параметров

| Прибор | Отношение длины к радиусу капилляра l/r | Диапазон напряжений, $\sigma_T, \text{dyn/cm}^2$ | Диапазон скоростей сдвига, $D, \text{сек}^{-1}$ | Диапазон измеряемых величин вязкости, $\eta, \text{пазы}$ |
|--|---|--|---|---|
| Вискозиметр Оствальда (свободное течение) | 100—250 | 15,0—50,0 | $3,0 \cdot 10^{-1}—3,0 \cdot 10^2$ | $5,0 \cdot 10^{-2}—1,5 \cdot 10^2$ |
| Капиллярно-пищеточный вискозиметр (течение под давлением) [14] | 50 | $1,0 \cdot 10^3—5,0 \cdot 10^3$ | $2,0 \cdot 10^{-1}—1,0 \cdot 10^1$ | $1,0 \cdot 10^2—3,0 \cdot 10^4$ |
| Ротационный вискозиметр типа вискозиметра Шведова [15] | — | $2,0 \cdot 10^1—6,0 \cdot 10^1$ | $1,5 \cdot 10^{-5}—7,0 \cdot 10^{-4}$ | $5,0 \cdot 10^3—4,0 \cdot 10^6$ |
| Микровискозиметр МВ-2 [16, 17] | 30—150 | $0,8 \cdot 10^3—1,8 \cdot 10^5$ | $1,0 \cdot 10^{-4}—1,0 \cdot 10^{-2}$ | $1,2 \cdot 10^6—2,6 \cdot 10^9$ |

Расчет η вели по уравнению:

$$\sigma_T = \eta D \quad (5)$$

При работе на микровискозиметре по полученным экспериментальным значениям средней скорости сдвига D рассчитывали истинные значения D [17]. Для каждого раствора исследования проводили при разных малых напряжениях сдвига, порядок которых указан в табл. 2. Если в этих условиях постоянства вязкости не наблюдали, то для получения ньютоновской вязкости прямые зависимости $\lg \eta = f(\sigma_T)$ экстраполировали на нулевое напряжение сдвига.

Измерения вязкости проводили при температурах выше $T_{\text{крит}}$ всех исследованных систем (табл. 1), которые, следовательно, во всех опытах были гомогенными. Вязкость систем ПС — фталаты измеряли при 40, 60, 80 и 170°. Все остальные системы изучали при 60°. Температуру во время измерений поддерживали с точностью $\pm 0,2^\circ$.

На рис. 1 представлена зависимость наибольшей ньютоновской вязкости от концентрации раствора, выраженной в объемных долях для систем ПС — фталаты при 60°. Аналогичные кривые были получены нами при температурах 45 и 80°. К сожалению, более концентрированные растворы при этих температурах из-за их очень высокой вязкости исследовать не удалось. Измерения вязкости растворов при $\phi_2 > 0,8$ были произведены при 170° с помощью микровискозиметра МВ-2. Эти результаты представлены в верхнем углу рис. 1. Результаты, приведенные на рис. 1, свидетельствуют о том, что

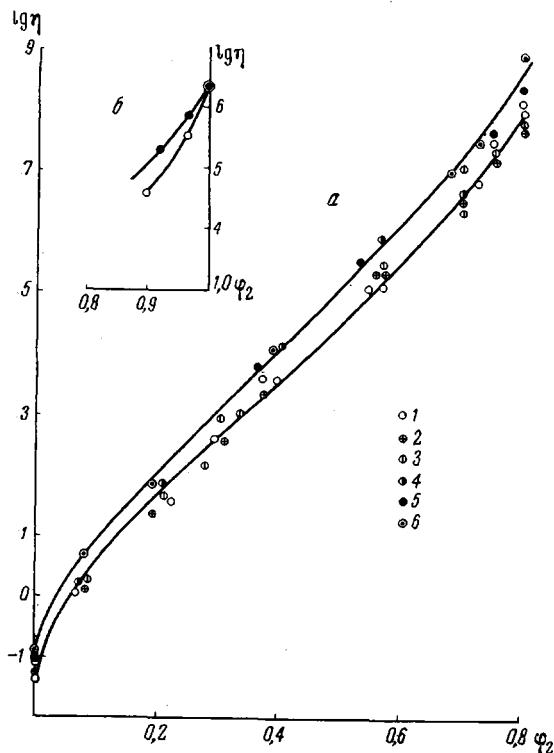


Рис. 1. Вязкость систем ПС — о-фталаты при 60° (a) и 170° (б):

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

вязкости растворов при $\phi_2 > 0,8$ были произведены при 170° с помощью микровискозиметра МВ-2. Эти результаты представлены в верхнем углу рис. 1. Результаты, приведенные на рис. 1, свидетельствуют о том, что

с увеличением концентрации раствора его вязкость возрастает монотонно. Никаких экстремумов на кривых в области очень высоких концентраций, обнаруженных на кривых зависимости $\lg \eta = f(\varphi_2)$ растворов других полимеров [18], мы не наблюдали. Концентрационные кривые ньютоновской вязкости ПС во фталатах имеют такой же вид, как полученные двумя из нас [7] ранее для растворов ПС в других растворителях. При этом при равной объемной доле пластификатора вязкость растворов тем выше, чем больше размер молекулы и выше вязкость пластификатора. Как было показано ранее [7], особенно большие различия вязкостей растворов ПС в разных растворителях наблюдаются при 25° , а с повышением температуры разница уменьшается. Поэтому, естественно, что в области температур $40-80^\circ$ эта разница сравнительно невелика и практически постоянна (рис. 2). Она не превышает 0,65 десятичного порядка, т. е. немногим больше разницы вязкости растворителей (табл. 1). При еще меньшей разнице в вязкости пластификаторов вязкости растворов ПС во всем диапазоне концентраций вообще не отличаются. Это следует из рис. 3, на котором представлена концентрационная зависимость ньютоновской вязкости растворов ПС в эфирах *o*-карбоксигидрокоричной кислоты.

Таким образом, изменение длины алкильного радикала в молекуле пластификатора, сопровождающееся увеличением мольного объема и ухудшением термодинамического сродства к полимеру, оказывает незначительное влияние на наибольшую ньютоновскую вязкость растворов ПС.

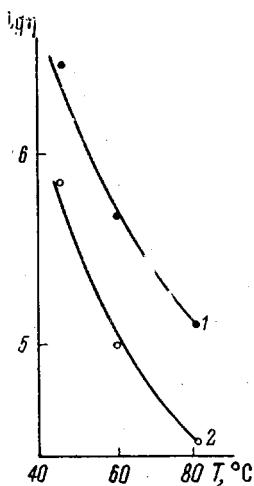


Рис. 2. Зависимость вязкости ПС от температуры ДНФ (1) и ДМФ (2) ($\varphi_2 = 0,55$)

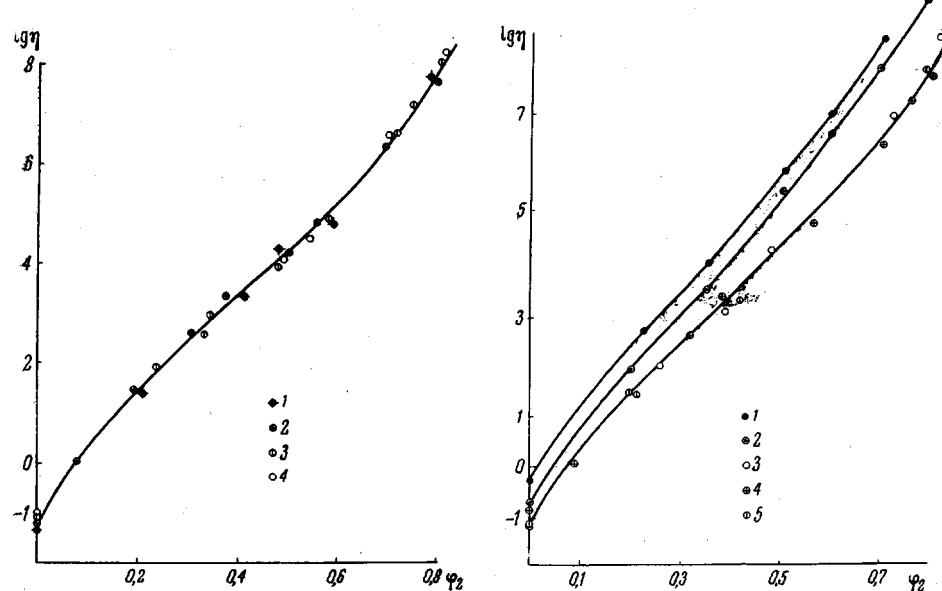


Рис. 3. Вязкость систем ПС — эфиры *o*-карбоксигидрокоричной кислоты при 60° :

1 — ДПК, 2 — ДБК, 3 — ДГК, 4 — ДОК

Рис. 4. Вязкость систем ПС — дибутиловые эфиры дикарбоновых ароматических кислот:

1 — ДВФ, 2 — ДБФМ, 3 — ДБД, 4 — ДВФ, 5 — ДВИ

Представляло интерес выяснить влияние природы ядра молекулы пластификатора при неизменном мольном объеме на вязкость растворов ПС. С этой целью были взяты пластификаторы с близкими мольными объемами: дигидиоловые эфиры фталевой, дифеновой, бензофенон- и дифенилметандинкарбоновых кислот и дицропиловый эфир о-карбоксигидрокоричной кислоты. Результаты измерения вязкости растворов ПС в этих эфирах представлены на рис. 4. Видно, что экспериментальные точки для растворов ПС в трех эфирах лежат на одной кривой и значительно выше расположены кривые вязкости растворов ПС в дигидиоловых эфирах дифенилметан- и бензофенондикарбоновых кислот. Наибольшая вязкость наблюдается в растворе наиболее вязкого пластификатора.

Однако различие в вязкости растворов составляет 1,5 десятичного порядка при максимальном отношении вязкости растворителей 12 : 1. Сопоставление вязкости растворов ПС в ДБД и ДБФМ показывает, что они отличаются в пределе на один десятичный порядок, в то время как вязкости чистых пластификаторов примерно равны. Эти данные свидетельствуют о том, что разница в вязкости растворителей является не единственной причиной различия вязкости растворов полимера.

Увеличение вязкости пластификаторов в гомологических рядах эфиров, а также в ряду дигидиоловых эфиров различных кислот сопровождается ухудшением сродства пластификатора к полимеру.

Рис. 5. Каждущиеся теплоты активации вязкого течения $\Delta H_{\text{вязк}}$ для систем ПС — ДМФ (1) и ПС — ДДФ (2)

Это ограничивает проникновение их молекул в фазу полимера и вызывает менее интенсивный распад его надмолекулярных структур. Поэтому в растворах ПС в высших эфирах-гомологах следует ожидать существования более крупных структур по сравнению с его растворами в метиловых эфирах, что является причиной более высокой вязкости первых по сравнению со вторыми. Однако прочность структур в растворах ПС в различных фталаатах отличается очень мало. На это указывают близкие каждущиеся теплоты активации течения, рассчитанные из температурной зависимости вязкости. Из рис. 5 видно, что с ростом концентрации значения $\Delta H_{\text{вязк}}$ увеличиваются нелинейно.

Таким образом, полученный экспериментальный материал подтверждает сделанное ранее двумя из нас заключение о том, что вязкость растворов ПС обусловлена двумя факторами: термодинамическим сродством полимера к растворителю и вязкостью последнего [7, 19].

Ньютона вязкость и T_c пластифицированных систем. Результаты по определению концентрационной зависимости температур стеклования были опубликованы в [5], и здесь приведены только типичные кривые зависимости T_c от мольной и объемной долей пластификаторов (рис. 6). Эти данные свидетельствуют о том, что порядок в расположении кривых является прямо противоположным в области малых и больших концентраций полимера в растворе. Это происходит потому, что пластификаторы, истинно растворяющиеся в ПС во всей области концентраций и температур, понижают T_c в тем большей степени, чем большее количество их введено в систему; пластификаторы, плохо совмещающиеся с ПС, понижают T_c только в тех количествах, которые соответствуют их истинной растворимости в полимере. Следовательно, для пластификаторов, имеющих малое сродство к полимеру, область более разбавленных растворов является фиктивной: растворы ПС таких концентраций в них приготовить нельзя.

В области высоких концентраций полимера наблюдается интересная закономерность, теоретически предсказанная Каниром [20]: чем хуже

растворитель, тем лучшим пластификатором он является. Сравнение приведенных данных с результатами определения ньютоновской вязкости исследованных систем (рис. 6, б) приводит нас еще к одной не менее интересной и важной закономерности, а именно: чем меньше вязкость пластифицированной системы, тем выше ее T_c . Такое заключение противоречит общепринятым представлениям о большей подвижности макромолекул в среде с меньшим внутренним трением.

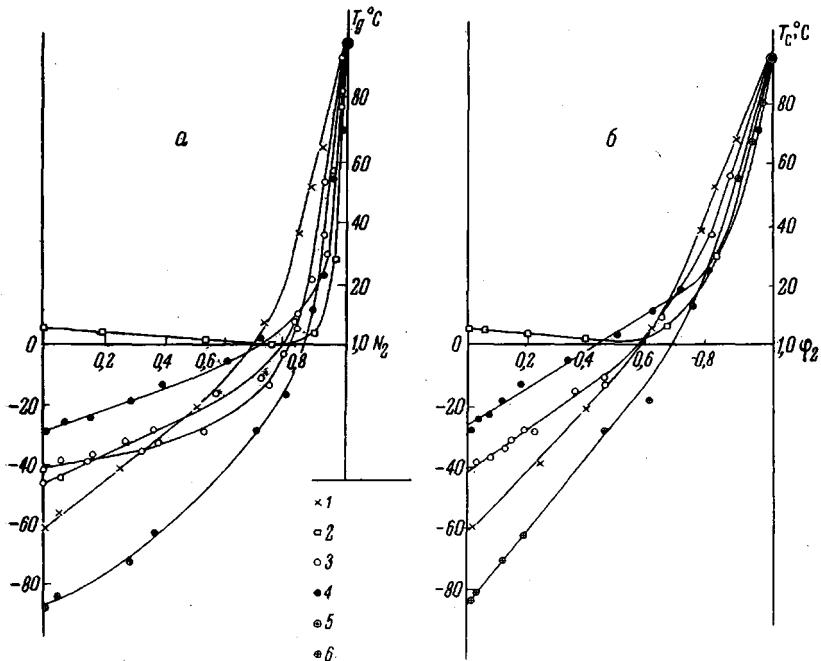


Рис. 6. Зависимость T_c для систем ПС — пластификатор от мольной
(*a*) и объемной (*b*) доли полимера:
1 — ДМФ, 2 — ДДФ, 3 — ДБД, 4 — ДББФ, 5 — ДБФМ, 6 — ДБК

Обе обнаруженные закономерности, несомненно, связаны друг с другом и свидетельствуют о том, что для ПС наблюдается меж- и внутриструктурные типы пластификации, впервые обнаруженные Каргиным и Козловым для жесткоцепных полимеров [21, 22].

Аморфный атактический ПС имеет надмолекулярные структуры фибрillярного типа [23], образованные практически жесткими при комнатных температурах рыхлоупакованными цепями [24, 25]. Такие структуры (пачки), устойчивые до 50° [26], могут разрушаться ниже этой температуры только при взаимодействии с растворителями. Распад структур происходит ступенчато [23], и это отчетливо видно при проникновении в полимер молекул жидкостей с последовательно изменяющимся химическим строением, какими являются изученные нами эфиры. Так, молекулы наиболее плохого растворителя — дидецилфталата самопроизвольно проникают в очень небольшом количестве и, по-видимому, только в межструктурные пространства. В этой системе, как было сказано, наблюдаются наиболее крупные структурные образования. По мере улучшения качества растворителя структуры распадаются и вязкость раствора уменьшается. Однако подвижность этих структурных образований, по всей вероятности, связана не с внутренним, а с внешним трением, и при межструктурной пластификации действуют те же законы, что и при граничной смазке трущихся поверхностей. Известно, что в этом случае силы трения тем меньше, чем больше вязкость смазывающего вещества [27]. Чем больше размер

углеводородного радикала молекул смазывающего вещества, тем больше его поверхностная активность, тем лучше оно адсорбируется в поверхности раздела, тем меньше сила трения. Адсорбция всегда возрастает с уменьшением растворимости [28].

Молекулы более плохого и более вязкого растворителя, не проникая внутрь структур и адсорбируясь только на их поверхности, обеспечивают большую подвижность таких жестких надмолекулярных структур по сравнению с менее жесткими структурами, «разрыхленными» при проникновении хороших растворителей. Вязкость системы в первом случае больше, чем во втором. При внутриструктурной пластификации наблюдается обычна закономерность: T_c системы тем ниже, чем меньше ее вязкость.

Весь приведенный материал свидетельствует о существенной роли химического строения молекул пластификатора, размера и формы его молекул. Как следует из рис. 6, а, правило мольных концентраций [29] для пластифицированного ПС не оправдывается. Правило объемных концентраций [30] только приближенно описывает поведение изученных систем: даже в области очень высоких концентраций полимера разница в T_c составляет 12–13°. При больших количествах введенного пластификатора она возрастает.

С явлением межструктурной пластификации и взаимодействием полимера с пластификатором связана неприменимость и ряда других теоретических уравнений. На рис. 7 показаны результаты расчета концентрационной зависимости T_c систем ПС – ДМФ и ПС – ДДФ по уравнению Келли – Бики [31]:

$$T_c = \frac{\alpha_{\text{п}}\varphi_{\text{п}} T_{c_{\text{п}}} + \alpha_{\text{пл}}(1 - \varphi_{\text{п}}) T_{c_{\text{пл}}}}{\alpha_{\text{п}}\varphi_{\text{п}} + \alpha_{\text{пл}}(1 - \varphi_{\text{п}})}, \quad (6)$$

где $T_{c_{\text{п}}}$ и $T_{c_{\text{пл}}}$ — температуры стеклования полимера и пластификатора соответственно; $\alpha_{\text{п}}$ и $\alpha_{\text{пл}}$ — коэффициенты объемного расширения компонентов; $\varphi_{\text{п}}$ — объемная доля полимера в растворе. Как видно из рис. 7, для системы ПС – ДМФ наблюдается удовлетворительное совпадение теории и эксперимента; незначительное расхождение опытной и теоретической кривой, постоянное во всей области составов, связано с тем, что при расчете использовали приближенные значения $\alpha_{\text{п}}$ и $\alpha_{\text{пл}}$. Для системы ПС – ДДФ расхождение теории и опыта очень велико; последнее, очевидно, объясняется тем, что в этом случае осуществляется межструктурная пластификация. Для всех исследованных систем был проведен расчет концентрационной зависимости вязкости по уравнениям Бики [32]:

$$\eta = B\rho^4 \exp \{ \varphi_{\text{п}}[0,025 + \alpha_{\text{п}}(T - T_{c_{\text{п}}})] + (1 - \varphi_{\text{п}})[0,025 + \alpha_{\text{пл}}(T - T_{c_{\text{пл}}})] \}^{-1} \quad (7)$$

и Фуджита и Кисимото [33]:

$$-\frac{1}{2,3 \lg \alpha_c} - \frac{1}{2,3 \lg \frac{\eta(T, \varphi_{\text{пл}})(1 - \varphi_{\text{пл}}^*)}{\eta^*(T, \varphi_{\text{пл}}^*)(1 - \varphi_{\text{пл}})}} = \\ = f(T, \varphi_{\text{пл}}^*) + \frac{[f(T, \varphi_{\text{пл}}^*)]^2}{\beta'(T)} \cdot \frac{1}{\varphi_{\text{пл}} - \varphi_{\text{пл}}^*}, \quad (8)$$

где ρ — плотность полимера в растворе; 0,025 — доля удельного свободного объема полимера и растворителя при T_c ; $\varphi_{\text{пл}}$ и $\varphi_{\text{пл}}^*$ — объемные доли растворителя в исследуемом и стандартном растворе соответственно; $\eta(T, \varphi_{\text{пл}})$ и $\eta^*(T, \varphi_{\text{пл}}^*)$ — вязкости этих растворов; $\beta'(T)$ — коэффициент, характеризующий взаимодействие компонентов системы, так называемая пластифицирующая активность растворителя [34], связанная с понижением тем-

пературы стеклования ΔT_c с уравнением:

$$\Delta T_c = \frac{\beta'(T)}{a_{\text{пп}}} \cdot c, \quad (9)$$

где c — концентрация полимера в растворе. При расчете по уравнению (8) в качестве стандарта был выбран раствор с объемной долей полимера $\varphi_2 = 0,75$.

На рис. 8 и 9 представлены результаты расчетов. Они показывают, что уравнение (7) соблюдается в области φ_2 от 0,1 до $\sim 0,6$, а уравнение (8) —

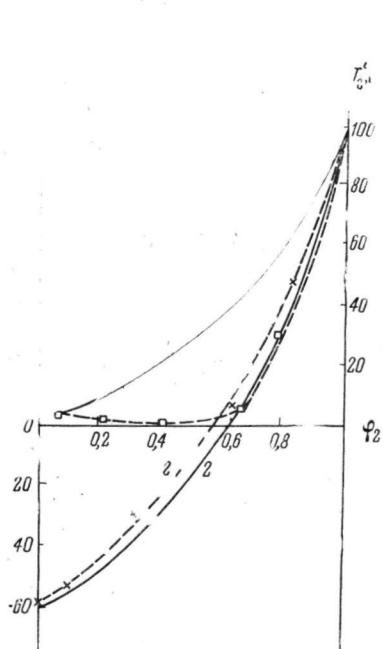


Рис. 7. Концентрационная зависимость T_c для систем ПС — ДДФ (1, 1') и ПС — ДМФ (2, 2').

1, 2 — теоретические кривые, рассчитанные по уравнению Келли — Бики;
1', 2' — экспериментальные кривые

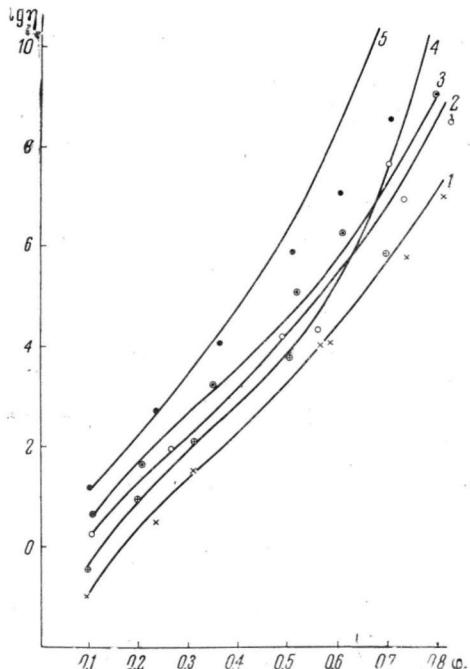


Рис. 8. Концентрационная зависимость вязкости для систем ПС — пластификатор, рассчитанная по уравнению Бики; сплошные линии — теоретические кривые; экспериментальные точки для систем:

1 — ПС — ДБФ; 2 — ПС — ДБД; 3 — ПС — ДБФМ;

4 — ПС — ДБК; 5 — ПС — ДББФ

во всей исследованной области концентраций. Однако, как следует из табл. 3, для растворов с высоким содержанием полимера корреляция $\beta'(T)$

Таблица 3

Коэффициент $\beta'(T)$ и пластифицирующее действие в исследованных системах

| Система | $\beta'(T) \cdot 10^2$ | ΔT_c (для $\varphi_2 = 0,8$) | Система | $\beta'(T) \cdot 10^2$ | ΔT_c (для $\varphi_2 = 0,8$) |
|----------|------------------------|---------------------------------------|-----------|------------------------|---------------------------------------|
| ПС — ДМФ | 2,50 | 57° | ПС — ДБД | 3,43 | 65° |
| ПС — ДДФ | 0,87 | 70° | ПС — ДББФ | 0,30 | 35° |
| ПС — ДБК | 3,28 | 68° | ПС — ДБФМ | 0,31 | 75° |

и ΔT_c отсутствует. Так, дидецилфталат, являясь лучшим пластификатором ПС, в большей степени понижает T_c , а значение $\beta'(T)$, вопреки уравнению (9), меньше, чем для систем ПС — ДМФ. Пластифицирующее действие ДББФ и ДБФМ отличается на 40° (при $\varphi_2 = 0,8$), а значения коэффициентов $\beta'(T)$ одинаковы.

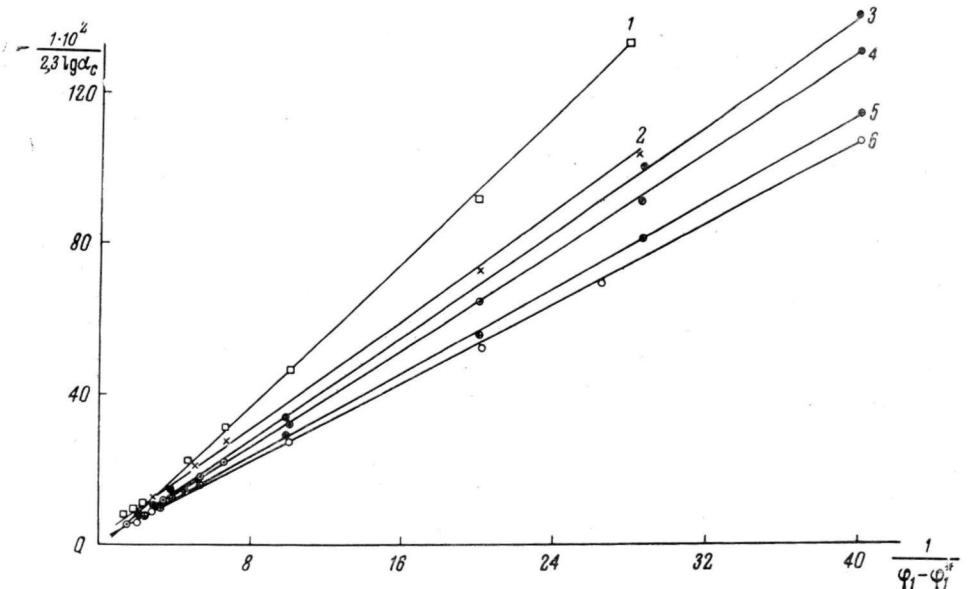


Рис. 9. Концентрационная зависимость вязкости систем, рассчитанная по уравнению Фуджита:

1 — ПС—ДДФ; 2 — ПС—ДМФ; 3 — ПС—ДББФ; 4 — ПС—ДБФМ; 5 — ПС—ДБК; 6 — ПС—ДБД

Анализ всего приведенного материала свидетельствует о том, что теоретические уравнения удовлетворительно описывают концентрационную зависимость вязкости, но не пригодны для описания концентрационной зависимости температур стеклования в случае межструктурной пластификации.

Выводы

1. В широкой области составов и температур изучена наибольшая ньютоновская вязкость систем полистирол (ПС) — эфиры ароматических одно- и двухъядерных кислот, отличающихся длиной алкильного радикала и строением «основной части» молекулы. Полученные данные сопоставлены с результатами исследования температур стеклования этих же систем.

2. Показано, что вязкость растворов ПС тем выше, чем выше вязкость самого пластификатора и чем хуже его термодинамическое средство к полимеру. Она незначительно меняется при увеличении размера алкильного радикала в молекуле эфира (от метила до децила) и резко возрастает для растворов ПС в сильно вязких пластификаторах, являющихся плохими растворителями ПС.

3. Показано, что в области высоких концентраций полимера (от $\varphi_2 = 1$ до $\varphi_2 \approx 0,7$) температура стеклования понижается тем сильнее, чем хуже средство пластификатора к полимеру и чем выше вязкость самого пластификатора и раствора.

4. Полученные закономерности показывают, что для ПС наблюдается межструктурная пластификация, при которой подвижность неразрушенных надмолекулярных структур обусловлена законами не внутреннего, а внешнего трения и зависит от поверхностной активности пластификатора, которая тем больше, чем хуже его средство к полимеру.

Уральский государственный университет
им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
28 IX 1967

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. А. А. Тагер, А. И. Суворова, Л. Н. Голдырев, В. И. Есафов, В. Л. Берестова, Высокомолек. соед., 4, 803, 1962; А. А. Тагер, А. И. Суворова, Л. Н. Голдырев, В. И. Есафов, Л. П. Топина, Высокомолек. соед., 4, 809, 1962.
4. В. П. Воскресенский, Диссертация, 1966.
5. А. И. Суворова, А. А. Тагер, Н. И. Новиков, Л. Н. Голдырев, В. И. Есафов, Э. Г. Коновалова, Высокомолек. соед., 8, 1692, 1966.
6. А. А. Тагер, А. И. Суворова, Высокомолек. соед., 8, 1698, 1966.
7. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, Докл. АН СССР, 145, 136, 1962; В. Е. Древаль, А. А. Тагер, А. С. Фомина, Высокомолек. соед., 5, 1404, 1963.
8. А. И. Шатенштейн, Ю. П. Вырский, Н. А. Правикова и др., Определение молекулярных весов полимеров, изд-во «Химия», 1964.
9. А. Вайсбергер, Физические методы органической химии, Изд-во иностр. лит., том 3, 1954.
10. А. Вайсбергер, Э. Проккауэр, Дж. Риддик, Э. Тупс, Органические растворители, Изд-во иностр. лит., 1958.
11. АН. Н. Несмеянов, Давление пара химических элементов, Изд-во АН СССР, 1961.
12. М. И. Шахпаронов, Введение в молекулярную теорию растворов, Гостехиздат, 1956.
13. З. Н. Маркина, А. В. Чинникова, П. А. Ребиндер, Сб. Физико-химическая механика дисперсных структур, изд-во «Наука», 1966, стр. 53.
14. Реология, Сб. под ред. Ф. Эйриха, изд-во «Наука», 1962.
15. Л. В. Иванова-Чумакова, П. А. Ребиндер, Коллоидн. ж., 18, 429, 1956.
16. И. В. Конюх, Г. В. Виноградов, А. А. Константинов, Пласт. массы, 1963, № 10, 45.
17. Н. В. Процоровская, Диссертация, 1965.
18. М. А. Натов, Е. Хр. Джагарова, Высокомолек. соед., 8, 1841, 1966.
19. А. А. Тагер, В. Е. Древаль, М. Курбаналиев, Н. Е. Луцкий, Н. Е. Берковец, И. М. Грановская, Т. А. Чарикова, Высокомолек. соед., A10, 2044, 1968.
20. G. Kanig, Kolloid. Z. und Z. für Polymere, 190, 1, 1963.
21. В. А. Карагин, П. В. Козлов, Р. М. Асимова, Л. И. Ананьева, Докл. АН СССР, 135, 357, 1960.
22. П. В. Козлов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 660, 1964.
23. В. А. Карагин, Успехи химии, 35, 1006, 1966.
24. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, Госхимиздат, 1963.
25. В. А. Карагин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во «Химия», 1967.
26. И. Я. Слоним, А. Н. Любимов, Ядерный магнитный резонанс в полимерах, изд-во «Химия», 1966, стр. 260.
27. Н. К. Адам, Физика и химия поверхностей, Гостехиздат, 1947.
28. И. И. Жуков, Коллоидная химия, Изд-во ЛГУ, 1949.
29. С. Н. Журков, Докл. АН СССР, 47, 493, 1945.
30. В. А. Карагин, Ю. М. Малинский, Докл. АН СССР, 73, 967, 1950.
31. F. N. Kelley, F. Bueche, J. Polymer Sci., 50, 549, 1961.
32. F. Bueche, Physikal properties of polymers, Interscience, 1962.
33. H. Fujita, A. Kishimoto, J. Polymer Sci., 34, 393, 1961.
34. H. Fujita, A. Kishimoto, J. Polymer Sci., 28, 547, 1958.

NEWTONIAN VISCOSITY AND GLASS TEMPERATURE OF POLYSTYRENE PLASTICIZED WITH ESTERS OF AROMATIC DICARBOXYLIC ACIDS

*A. A. Tager, A. I. Suvorova, V. E. Dreval,
N. P. Gakova, S. P. Lutskaya*

Summary

Maximum Newtonian viscosities in systems PS-esters of aromatic mono- and binuclei acids differing in length of alkyl radical structure and of «aromatic part» in wide range of compositions and temperatures have been studied in comparison with glass temperatures in the same systems. Viscosity is higher for higher plasticizer viscosity and for poorer its thermodynamic affinity to the polymer. At high polymer concentrations (φ_2 from 1 to 0.7) the poorer is thermodynamic affinity and the higher is viscosity of plasticizer and solution the more glass temperature is decreased. The obtained data show that for PS interstructural plasticizing is observed when motion of undegraded supermolecular structures is conditioned by laws of external but not internal friction and depends on surface activity of plasticizer being the higher the poorer its affinity of the polymer.