

УДК 541.6 : 665.39 + 678.01 : 53

ТЕРМОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ СИСТЕМ. О ВЛИЯНИИ ВИДА И КОЛИЧЕСТВА ПЛАСТИФИКАТОРА НА ТЕМПЕРАТУРУ СТЕКЛОВАНИЯ ПОЛИМЕРА

Г. А. Сорокин

Создание научных основ пластификации предопределяет необходимость систематического исследования свойств пластифицированных систем, в первую очередь, исследования эффективности действия пластификаторов, которая определяется обычно их способностью понижать температуру стеклования T_c полимера, и исследования взаимосвязи этой эффективности со свойствами самих пластификаторов. Влияние размера, формы и внутренней подвижности молекул пластификаторов на их эффективность рассмотрено в работах [1—3]. Однако до настоящего времени в литературе отсутствуют сведения о взаимосвязи эффективности пластификаторов со значением их T_c . В данной работе сделана попытка установить указанную взаимосвязь.

Экспериментальная часть

В качестве объектов исследования выбраны: карбоксилатный дивинильный каучук СКД-1 с содержанием метакриловых звеньев 7—8% и молекулярным весом 5500; карбоксилатный дивинилнитрильный каучук СКН-18-1 с содержанием акрилонитрила 18% и молекулярным весом 10 000; олигомер — эпоксид марки ЭД-5 с 20% эпоксидных групп.

Для их пластификации использовали дигидроизобензен (ДБС); бутилбензилсебацинат (ББС); бутилбензиладипинат (ББА); диметилфталат (ДМФ); дигидрофталат (ДБФ); бутилбензилфталат (ББФ); динониловый эфир бензилиантарной кислоты (ДНБЯК). Все пластификаторы — вещества химически чистые, перегнанные под вакуумом.

Образцы готовили путем тщательного перемешивания при 80°. Определение T_c проводили методом дифференциального-термического анализа. Условия опытов даны в [4].

Результаты и их обсуждение

При выбранных скоростях охлаждения и нагревания (10 град/мин) каучуки и эпоксид в индивидуальном состоянии и пластифицированные, а также все пластификаторы переохлаждаются до стеклообразного состояния. Их термограммы аналогичны термограмме нитроглицерина [4] и отличаются от нее только значением температурной области перехода из стеклообразного в высокоэластическое или вязкотекущее состояния. Полученные значения T_c исследованных веществ приведены ниже.

Вещество	СКД-1	СКН-18-1	ЭД-5	ДБС	ББА	ДМФ	ДБФ	ББФ	ДНБЯК	
T_c , °C	-75	-45	-15	-108	-100	-93	-77	-90	-73	-80

Значения T_c пластифицируемых веществ значительно отличаются друг от друга, возрастая при переходе от СКД-1 к СКН-18-1 и ЭД-5 на 30 и 60° соответственно. Максимальная разница между T_c пластификаторов (ДБС и ББФ) составляет 35°.

Из рис. 1 видно, что между изменением T_c СКД-1, СКН-18-1, ЭД-5 и объемным содержанием в них пластификаторов наблюдается строгая пропорциональность, т. е. полное подчинение известному правилу Каргина — Малинского [5]

$$\Delta T = K \cdot c, \quad (1)$$

где ΔT — понижение T_c полимера; K — коэффициент пропорциональности; c — объемная концентрация пластификатора. Однако эта пропорциональность сохраняется до определенного содержания пластификатора в си-

стеме. Дальнейшее увеличение концентрации пластификатора приводит к отклонению зависимости T_c от прямолинейного хода. (Показано на рис. 1 для системы СКН-18-1 + ББА. Для упрощения рисунка остальные кривые строили до момента отклонения их от прямолинейности.) Согласно

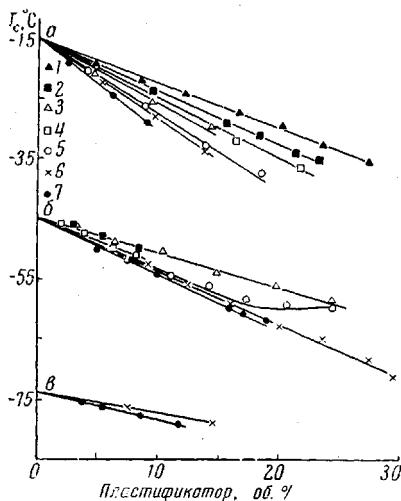


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость T_c ЭД-5 (а); СКН-18-1 (б) и СКД-1 (в) от количества пластификаторов:

1 — ББФ; 2 — ДМФ; 3 — ДНБЯК; 4 — ДБФ; 5 — ББА; 6 — ББС; 7 — ДВС

Рис. 2. Зависимость K выражения (1) от значения T_c полимеров и пластификаторов:

1 — АД-5 + пластификатор; 2 — полимер + ДВС

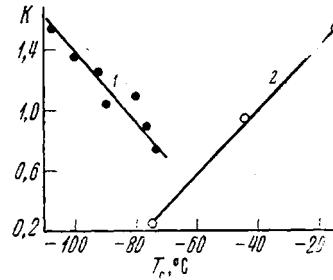


Рис. 2

[6], подобное явление связано с нарушением совместности системы. Следовательно, мы будем рассматривать эффективность пластификатора применительно только к совместным системам.

Анализ представленных на рис. 1 данных показывает, что коэффициент пропорциональности между изменением T_c и содержанием пластификатора неодинаков для всех исследованных систем. Наибольшее понижение T_c при одинаковом содержании пластификатора наблюдается для системы ЭД-5 + пластификатор. К примеру, введение 10% ДВС понижает T_c ЭД-5, СКН-18-1 и СКД-1 на 15,5; 9,5 и 2,5° соответственно. Таким образом, эффективность пластификатора как бы ухудшается при переходе от полимеров с более высокими к полимерам с более низкими значениями T_c . Подобная закономерность отмечалась и раньше [7]. Сопоставление величин T_c пластификаторов с их эффективностью, например по отношению к ЭД-5, также позволяет сделать вывод о взаимосвязи указанных характеристик.

Из рис. 2 видно, что в том и другом случае коэффициент пропорциональности однозначно связан со значениями T_c полимеров и пластификаторов. Подобная прямая зависимость между T_c полимеров и пластификаторов и эффективностью последних, насколько нам известно, ранее не отмечалась.

Таким образом, на основании полученных результатов можно сделать вывод о том, что эффективность пластификаторов зависит от разности тем-

ператур стеклования полимера и пластификатора. Чем больше эта разность, тем более эффективен пластификатор.

Для выявления количественной зависимости между указанными характеристиками выбрана величина понижения T_c полимера, отнесенная к разнице T_c полимера и пластификатора, т. е.

$$\frac{\Delta T}{T_{c^n} - T_{c^p}}, \quad (2)$$

где T_{c^n} — температура стеклования полимера; T_{c^p} — температура стеклования пластификатора (растворителя).

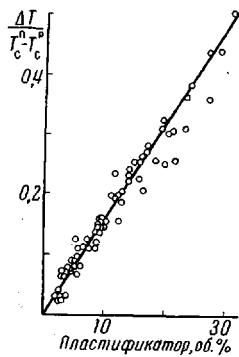


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость величины $\Delta T / (T_{c^n} - T_{c^p})$ от количества пластификаторов

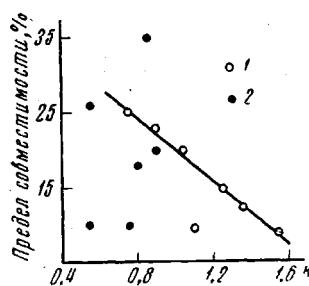


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость предела совместимости пластификаторов со смолой ЭД-5 (1) и с каучуком СКН-18-1 (2) от величины K выражения (1)

Относительное понижение T_c полимера при пластификации — величина безразмерная и может меняться от 0 до 1. Зависимость этой величины от количества пластификатора для всех изученных систем (по данным рис. 3) представлена на рис. 3. Все экспериментальные точки удовлетворительно ложатся на одну прямую. Данный факт означает, что относительное понижение T_c полимера при пластификации не зависит от полимера, от химической природы, молекулярного веса и других свойств пластификатора.

Таким образом,

$$\frac{\Delta T}{T_{c^n} - T_{c^p}} = K \cdot c, \quad (3)$$

где K — величина постоянная.

Следовательно, для оценки эффективности пластификатора имеем

$$\Delta T = K \cdot c (T_{c^n} - T_{c^p}) \quad (3a)$$

K , по данным рис. 3, равен 0,0157

$$\Delta T = 0,0157 \cdot c (T_{c^n} - T_{c^p}) \quad (3b)$$

Поскольку выбранные для исследования вещества сильно отличаются по своим свойствам, полагаем, что выражение (3b) имеет более общий характер. Так как абсолютно неполярные и сильноизоэлектронные системы не исследовали, вывод о применимости к ним выражения (3b) сделать нельзя. Однако полагаем, что и для этих систем понижение T_c будет также пропорционально величине $(T_{c^n} - T_{c^p})$.

В работах [8, 9] указывалось на связь между эффективностью пластификатора и его совместимостью с полимером и отмечалось, что плохо со-

вмещающиеся пластификаторы более эффективны по сравнению с хорошо совмещающимися пластификаторами. Этот вывод, по нашему мнению, правомерен только для полярных и сильно полярных систем. В нашем случае он применим для системы ЭД-5 + пластификатор. Предел совместимости пластификаторов * с ЭД-5 практически линейно растет с уменьшением их эффективности (рис. 4). В то же время, между указанными характеристиками для системы СКН-18-1 + пластификатор никакой взаимосвязи не наблюдается. Объясняется это следующим образом. Слабополярные пластификаторы типа ДБС и ББС совмещаются с ЭД-5 в количестве 8–12%. С увеличением полярности пластификатора его совместимость с ЭД-5

улучшается. К примеру, для ДБФ, ДМФ и ББФ она составляет соответственно 20, 23, 25%. Однако увеличение полярности пластификатора в большинстве случаев приводит к увеличению его T_c , а с повышением последней эффективность пластификатора понижается. Таким образом, при пластификации сильно полярных полимеров увеличение полярности пластификатора будет сопровождаться, с одной стороны, улучшением совместимости системы, с другой — понижением эффективности пластификатора.

Уменьшение полярности полимера приведет к улучшению его совместимости со слабополярными пластификаторами и к ухудшению совместимости с сильно полярными пластификаторами. В

пределном случае неполярный полимер будет иметь максимальное средство к неполярным пластификаторам, и по мере увеличения полярности пластификатора это средство будет уменьшаться. К примеру, лучшей совместимостью с СКН-18-1 обладает ББС (предел совместимости 35%). Для ДМФ и ДБФ предел совместимости с СКН-18-1 не превышает 10%. Со слабополярным каучуком СКД-1 лучше всего совмещается наименее полярный пластификатор ДБС. Пластификаторы ДМФ и ДБФ с СКД-1 практически не совмещаются и не изменяют его T_c .

Таким образом, повышение эффективности пластификатора по отношению к неполярному или слабополярному полимеру не будет сопровождаться монотонным ухудшением их совместимости. Для неполярного полимера мы вправе ожидать понижения предела совместимости пластификатора наряду с уменьшением его эффективности. Для слабополярного полимера зависимость между совместимостью пластификатора и его эффективностью будет иметь экстремальный характер. До определенного значения полярности пластификатора, соответствующей максимальному средству к полимеру, совместимость будет улучшаться наряду с ухудшением эффективности. При дальнейшем увеличении полярности пластификатора будет наблюдаться картина, характерная для пластификации неполярного полимера. Все изложенное справедливо для совместимых систем, характеризующихся пропорциональным понижением T_c полимера от количества пластификатора. Применительно к несовместимым системам менее эффективный пластификатор при большом его содержании может дать большее понижение T_c полимера, чем более эффективный пластификатор. Этот случай представлен на рис. 5 и не требует особых объяснений.

Очевидно, закономерность, установленная между изменением T_c полимеров, объемным содержанием в них пластификаторов и разницей между значениями T_c^n и T_c^o , позволит прогнозировать свойства пластифицированных систем.

* Определены по характеру зависимости T_c полимера от количества пластификатора [6].

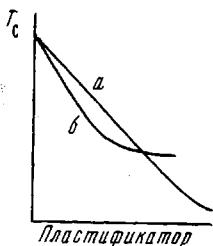


Рис. 5. Зависимость T_c полимера от количества пластификатора, совместимого (a) и несовместимого (b) с полимером

На рисунке 5 изображена зависимость температуры стеклования T_c полимера от количества пластификатора. Ось Y — T_c , ось X — Пластификатор. Кривая (a) — линейно убывающая касательная к кривой (b). Кривая (b) — кривая, убывающая быстрее линии (a).

На рисунке 5 изображена зависимость температуры стеклования T_c полимера от количества пластификатора. Ось Y — T_c , ось X — Пластификатор. Кривая (a) — линейно убывающая касательная к кривой (b). Кривая (b) — кривая, убывающая быстрее линии (a).

На рисунке 5 изображена зависимость температуры стеклования T_c полимера от количества пластификатора. Ось Y — T_c , ось X — Пластификатор. Кривая (a) — линейно убывающая касательная к кривой (b). Кривая (b) — кривая, убывающая быстрее линии (a).

В заключение автор выражает благодарность сотруднику НИИПМ А. И. Кущенко за предоставленные образцы пластификаторов.

Выводы

1. Методом дифференциального термического анализа изучено влияние ряда пластификаторов на температуру стеклования T_g каучуков СКД-1 и СКН-18-1 и смолы ЭД-5.
2. Показано, что для термодинамически совместимых систем понижение T_g исследованных полимеров при пластификации прямо пропорционально объемной концентрации пластификатора и разнице между значениями T_g полимера и пластификатора и не зависит от их остальных свойств.
3. Рассмотрена связь между эффективностью пластификатора и его совместимостью с полимером.

Поступила в редакцию
28 V 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Тагер, А. И. Суворова, Л. Н. Голдырев, В. И. Есафов, В. Л. Бестровова, Высокомолек. соед., 4, 803, 1962.
2. А. А. Тагер, А. И. Суворова, Л. Н. Голдырев, В. И. Есафов, Л. П. Топчина, Высокомолек. соед., 4, 809, 1962.
3. А. И. Суворова, А. А. Тагер, Н. И. Новиков, Л. Н. Голдырев, В. И. Есафов, З. Г. Коновалова, Высокомолек. соед., 8, 1692, 1966.
4. Г. А. Сорокин, И. В. Тишинин, Е. Н. Фоминых, Высокомолек. соед., Б11, 522, 1969.
5. В. А. Карагин, Ю. М. Малинский, Докл. АН СССР, 37, 967, 1950.
6. П. В. Коэлов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 660, 1964.
7. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, Госхимиздат, 1963.
8. А. А. Тагер, А. И. Суворова, Высокомолек. соед., 8, 1698, 1966.
9. К. Тиниус, Пластификаторы, изд-во «Химия», 1964.

THERMOGRAPHIC STUDY OF PLASTICIZED SYSTEMS. ON THE INFLUENCE OF THE KIND AND AMOUNT OF PLASTICIZER ON THE GLASS TRANSITION TEMPERATURE OF POLYMER

G. A. Sorokin

Summary

The influence of plasticizers of different chemical structure on the glass transition temperature T_g of the rubbers SKD-1, SKN-18-1 and the resin ED-5 has been studied by the DTA method. It is shown that for thermodynamically compatible systems, irrespective of the polymer and plasticizer nature, the decrease of T_g upon plasticization obeys the expression $\Delta T = 0,0157 \cdot c \cdot (T_{g^p} - T_{g^{pl}})$, where ΔT is the decrease of T_g of polymer, c -the volume concentration of plasticizer, $T_{g^p} - T_g$ of polymer, $T_{g^{pl}} - T_g$ of plasticizer. The relationship between the plasticizer efficiency and its compatibility with polymer has been considered.
