ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Том (А) XVII 1975 № 6

УДК 541.64:532.77

К ВОПРОСУ ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ПЛАСТИФИКАЦИИ КРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОЛИМЕРОВ НА ПРИМЕРЕ ПОЛИОКСИМЕТИЛЕНА

М. В. Цебренко, Г. В. Виноградов, Т. И. Аблазова, А. В. Юдин

Методами капиллярной вискозиметрии исследовано влияние триэтиленгликоля и олигомерных полиэтилен- и полипропиленгликолей на вязкостные свойства расплавов полиоксиметилена. На основании структурных исследований показано, что гликоли представляют особую группу растворителей полиоксиметилена, образующих только высококонцентрированные растворы.

Низкомолекулярные и олигомерные гликоли представляют особую группу растворителей ПОМ, вызывающих (при температурах, близких к температуре плавления полимера) ограниченное набухание с образованием высококонцентрированных растворов, дальнейшее разбавление которых гликолями приводит к расслоению системы на две фазы. С увеличением молекулярного веса полигликолей их совместимость с ПОМ снижается. Гликоли — эффективные пластификаторы ПОМ, позволяющие существенно уменьшать вязкость расплава, понижать температуру переработки полимера и оказывать глубокое влияние на его кристаллитную и надмолекулярную структуру, с чем связано их модифицирующее влияние на свойства ПОМ и изделий из него. Одним из способов направленной модификации свойств полимеров является их пластификация. К настоящему времени достаточно глубоко изучена пластификация аморфных полимеров [1], систематические исследования пластификации кристаллических полимеров отсутствуют. Это определяется, по-видимому, тем, что при введении пластификатора в кристаллизующийся полимер возникает сложный комплекс явлений, определяемый как исходным состоянием полимера, так и характером взаимодействия пластификатора с полимером. Между тем изучение пластификации кристаллических полимеров имеет не только научное, но и большое практическое значение. Например, введение пластификатора дает возможность существенно облегчить переработку полимеров в изделия (понижение вязкости расплава и температуры переработки), а также направленно изменять свойства изделий [2]. Некоторые полимеры могут быть переработаны в изделия только из пластифицированного состояния.

Для ПОМ, имеющего относительно высокую вязкость расплава и характеризующегося недостаточной термической стойкостью, подбор эффективных пластификаторов и изучение их влияния на структуру и свойства полимера (в том числе и реологические) является важной и актуальной задачей. Между тем по вопросам пластификации полиоксиметиленов в литературе имеются весьма ограниченные сведения патентного характера [3]. Поэтому задачей данной работы было исследование влияния гликолей на свойства расплава ПОМ.

Объектом исследования служил сополимер формальдегида и 2% 1,3-диоксолана, имеющий характеристическую вязкость 0,56 в диметилформамиде при 150° и содержащий стабилизирующую композицию из 0,5 вес.% антиоксиданта НГ-2246 и 0,5 вес.% дициандиамида. В качестве пластификаторов применяли триэтиленгликоль (ТЭГ), олигомерный полиэтиленгликоль (ПЭГ) с M=400 и олигомерный полипропиленгликоль (ППГ) с M=2000.

Смешение гликолей с ПОМ проводили двумя способами: суспензионным, когда в раствор гликоля в этиловом спирте при 60° вносили навеску порошкообразного ПОМ и перемешивали до полного испарения спирта и в общем растворителе ДМФА при 150° с последующим испарением растворителя. Полученные смеси сушили при 60° до постоянного веса. В специальной пресс-форме при 180° и давлении 150 *ат* получали цилиндрические таблетки, которые затем использовали для реологических испытаний. О совместимости гликолей с ПОМ судили по данным структурных методов исследования: ЯМР, ИК-спектроскопии, ДТА, а также по степени прозрачности расплавов ПОМ, содержащих различные количества гликолей. Прозрачность расплава смеси при 190° оценивали визуально. Реологические свойства расплавов изучали на капиллярном вискозиметре МВ-2 [4] при 190° в диапазоне напряжений сдвига τ (1,94—40)·10⁴ *дин/см*². Среднеквадратичная ошибка (доверительная вероятность 0,95) при определении вязкости η и градиента скорости сдвига D не превышала ±5%. Кроме указанных структурных методов исследования, применяли также рентгенографический анализ. Процессы плавления и кристаллизации смесей ПОМ и гликолей изучали на фоторегистрирующем пирометре Курнакова ФПК-59 со специальным алюминиевым блоком и комбинированной термопарой хромель-алюмель. Навеску 0,04 *г* исследуемой смеси помещали в ячейку с термопарой и нагревали со скоростью 4±0,5° в минуту на 20° выше температуры плавления (при этом записывали термограмму первого плавления), затем с такой же скоростью охлаждали, по ходу записывая термограмму кристаллизации. Закристаллизованную смесь нагревали вторично и записывали термограммы второго плавления и при охлаждении — второй кристаллизации. На термограммах определяли температуры начала, пика и конца процесса плавления или кристаллизации, а также тепловые эффекты превращений, исходя из площадей полученных пиков. Ошибка определения температуры составляла ±1° для температуры пиков и ±2° — для температур начала и конца процессов. Теплоты фазовых переходов вычисляли с точностью ±10—15%.

ИК-спектры смесей ПОМ — гликоли записывали на спектрометре UR-10 с использованием призм NaCl и LiF в диапазоне температур 20—190°. Образцы для записи спектров представляли собой, главным образом, таблетки из KBr. Интенсивность полосы групп OH (в области 3380 $см^{-1}$) измеряли методом базисной линии. В качестве полосы внутреннего стандарта выбрана полоса 2930 $см^{-1}$. Ошибка в определении интенсивности поглощения 6—8 образцов не превышала ±5%.

Дифрактограммы смесей ПОМ с гликолями записывали на установке УРС-50ИМ, излучение CuK_α (Ni-фильтр) щель 0,25 *мм*. По полученным результатам судили об изменении продольных и поперечных размеров кристаллитов и степени кристаллличности ПОМ в присутствии гликоля.

Измерение времени ядерной спин-спиновой релаксации проводили на некогерентном импульсном ЯМР-релаксометре на частоте 16,6 *Мгц* по методу Хана с использованием последовательности импульсов 90—180°. Ошибка измерения не превышала ±10%.

Поскольку исследования показали, что свойства смесей ПОМ — гликоли, полученных двумя вышеописанными способами, существенно не отличались, все приведенные ниже экспериментальные результаты относятся к суспензионному способу смешения.

Влияние триэтиленгликоля. В настоящее время известно много растворителей для ПОМ. Одни из них (бензиловый спирт, ароматические амины и др.) растворяют полимер при нагревании во всем интервале концентраций, другие, например ДМФА, образуют только разбавленные растворы. Результаты данной работы свидетельствуют, что низкомолекулярные и олигомерные гликоли являются представителями особой группы растворителей ПОМ, которые вызывают при нагревании ограниченное набухание полимера, т. е. образуют только высококонцентрированные растворы ПОМ, при дальнейшем разбавлении которых гликолем образуется двухфазная система.

Оценка совместимости триэтиленгликоля с ПОМ показала, что при 190° ТЭГ растворяется в расплаве ПОМ до ~50%. Таким образом, в отличие от других представителей жирного ряда, которые ограниченно (0,5—2%) совмещаются с ПОМ в расплаве [5], для ТЭГ характерна высокая совместимость. Последнее вызвано в первую очередь, по-видимому, близостью в строении и полярности элементарного звена полимера и ТЭГ,

что подтверждается результатами по изучению влияния добавок глицерина на свойства ПОМ. Как и ТЭГ, глицерин имеет гидроксильные группы, которые должны обеспечивать его совместимость с ПОМ, однако эксперименты показали ограниченную (до 2%) совместимость глицерина с ПОМ в расплаве. В молекуле ТЭГ, кроме концевых гидроксильных групп, имеются также и слабополярные связи $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-O-$, как у ПОМ, что и определяет его высокую совместимость с полимером.

Являясь растворителем для ПОМ, ТЭГ оказывает пластифицирующее влияние на расплавы ПОМ, что подтверждается результатами реологи-

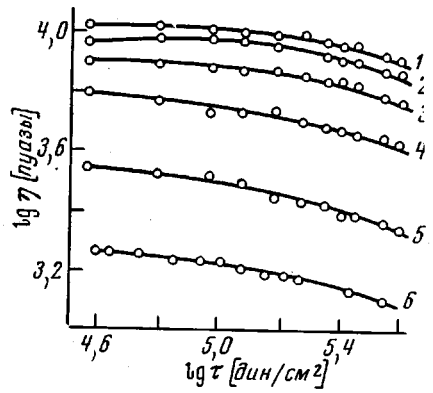

Рис 1. Влияние добавок ТЭГ на вязкость расплава ПОМ. Содержание ТЭГ, вес.%: 0 (*1*); 0,8 (*2*); 3 (*3*); 9,2 (*4*); 19,1 (*5*); 30 (*6*)

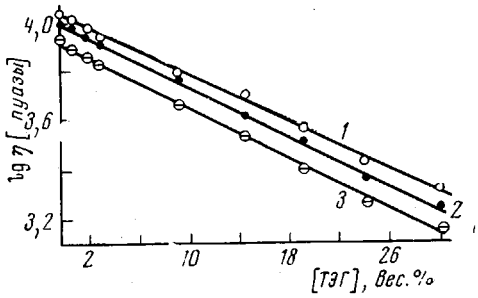

Рис. 2. Зависимость вязкости расплава ПОМ от концентрации ТЭГ $\tau \to 0$ (*1*); $1{,}2 \cdot 10^5$ (*2*); $2{,}8 \cdot 10^5$ *дин/см²* (*3*)

ческих исследований (рис. 1): добавки ТЭГ вызывают существенное уменьшение вязкости расплава ПОМ. Специально поставленные опыты (определение потерь веса и характеристической вязкости образцов, выдержанных в течение 1 часа при 222° на воздухе) показали, что термостабильность ПОМ не снижается при введении ТЭГ. Значит, указанное снижение вязкости расплава ПОМ вызвано не деструкцией, а именно пластификацией.

Для сополимера формальдегида с 1,3-диоксоланом, пластифицированного ТЭГ, справедливы закономерности, установленные ранее [5] для гомополимера формальдегида, пластифицированного аминами, фталатами и производными нафталина. Так, добавки ТЭГ не оказывают влияния на энергию активации вязкого течения, которая для ПОМ, не содержащего ТЭГ и содержащего ТЭГ 3—20%, равна 9 *ккал/моль*. Введение ТЭГ, существенно увеличивая текучесть расплава ПОМ, практически не меняет режима течения, оцениваемого по тангенсу угла наклона касательной в данной точке кривой течения. Зависимость вязкости расплава ПОМ от концентрации ТЭГ (рис. 2) описывается с точностью до ±10% уравнением $\eta = Ae^{-ac}$, где A и a — постоянные; a характеризует эффективность пластификатора, c — содержание последнего, вес.%.

Значения a равны: для диамилфталата — 0,099, диэтилфталата — 0,087, дибутилфталата — 0,086, ТЭГ — 0,068 и α-бромнафталина — 0,064.

По эффективности пластифицирующего действия ТЭГ находится между фталатами и производными нафталина [5].

Изучение процессов плавления и кристаллизации смесей ПОМ и ТЭГ методом ДТА убедительно показало, что при температурах, близких к температуре плавления полимера (150°), между ТЭГ и ПОМ имеется опреде-

ленное взаимодействие, приводящее в конечном итоге к растворению полимера. Это выражается в коренном изменении термограмм первого плавления смеси, появлении дополнительных пиков (рис. 3), росте теплоты первого плавления смесей по сравнению с исходным полимером (рис. 4). Добавки ТЭГ приводят к значительным изменениям процесса

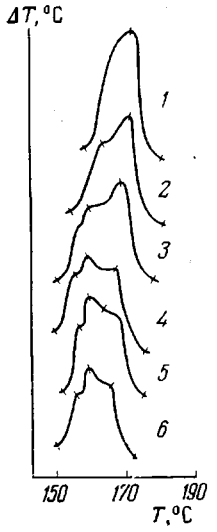

Рис. 3

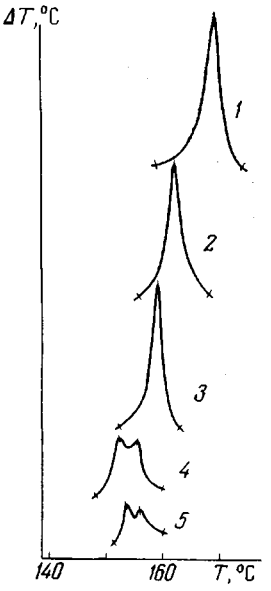

Рис. 5

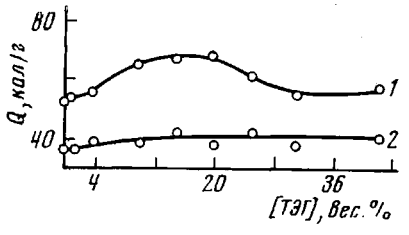

Рис. 4

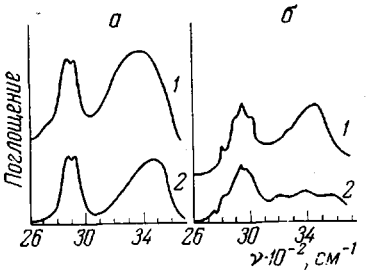

Рис. 6

Рис. 3. Термограммы первого плавления исходных смесей ПОМ – ТЭГ. Содержание ТЭГ, вес.%: 0 (*1*), 4 (*2*), 10 (*3*), 15 (*4*), 25 (*5*), 30 (*6*)

Рис. 4. Теплоты первого плавления ПОМ (*1*) и кристаллизации (*2*) в смесях с ТЭГ

Рис. 5. Термограммы второго плавления смесей ПОМ – ТЭГ. [ТЭГ], вес.%: 0 (*1*), 4 (*2*), 40 (*3*), 70 (*4*), 90 (*5*)

Рис. 6. ИК-спектры ТЭГ (*а*) и смеси ПОМ+10% ТЭГ (*б*) при 20 (*1*) и 180° (*2*)

плавления и кристаллизации ПОМ, в результате чего температура и теплота фазовых переходов становится функцией состава смеси (рис. 3, 4, 5).

Результаты ДТА подтверждают вывод (сделанный на основании изучения процессов растворения), что при нагревании смесей ПОМ — ТЭГ, содержащих менее 50% полимера, образуются двухфазные системы. Так, при концентрациях ТЭГ, не превышающих предела совместимости, термограмма второго плавления смеси представляет собой один довольно узкий пик, подобно тому как это наблюдается для чистого ПОМ (рис. 5); двухфазность системы (при малом содержании полимера) проявляется в появлении двух пиков на термограмме второго плавления, один из ко-

торых, вероятно, относится к образованию разбавленного раствора, а другой — плавлению нерастворяющейся части ПОМ.

Повышенное сродство ТЭГ к ПОМ по сравнению с другими представителями жирного ряда подтверждается также данными ИК-спектроскопии, рентгенографии, оптической микроскопии и ЯМР. На рис. 6 пред-

Таблица 1

Влияние ТЭГ на структуру ПОМ *

ТЭГ, вес.%	Полуширина дифрактометрического рефлекса, *мм*		Степень кристалличности, %
	$2\theta=22°30'$	$2\theta=34°$	
0	7,5	13	60
1	7,0	12	42
10	9,5	15	40
30	11,0	17	30

* Образцы — жилки из смесей ПОМ — ТЭГ, полученные на вискозиметре МВ-2 при 190° и $\tau=1{,}5\cdot10^5$ *дин/см*^{2}.

Таблица 2

Зависимость вязкостных свойств расплава смеси ПОМ — ППГ от условий прессования таблеток

Содержание ППГ, вес.%	Условия прессования таблеток		Вязкость * расплава, *пуазы*	Эффект пластификации **
	T, °C	Давление, *кГ/см*^{2}		
0	170	150	8300	—
3	20	150	7400	1,1
	150	150	7400	1,1
	170	50	7400	1,1
	170	150	3900	2,1
	190	150	3300	2,5
Пропускание через экструдер при 205°				
3	170	150	2100	4

* При 190° и напряжении сдвига — $4{,}0\cdot10^5$ *дин/см*^{2}.
** Эффект пластификации оценивали как отношение вязкости расплава исходного ПОМ к вязкости расплава пластифицированного полимера.

ставлены ИК-спектры чистого ТЭГ для двух температур и механической смеси ПОМ с 10% ТЭГ. При нагревании смеси от 20 до 180° интенсивность полосы ОН падает в 7 раз, в то время как для исходного ТЭГ — только в 1,5 раза в тех же условиях. Такое резкое падение интенсивности гликольной полосы в присутствии полимера может быть вызвано взаимодействием гликоля с ПОМ. Кроме того, в результате нагревания смеси существенно меняется форма полосы ОН: вместо одной появляются три полосы, что может отвечать трем различным состояниям ТЭГ в расплавленном ПОМ. Если полученный расплав охлаждать до комнатной температуры, то даже после кристаллизации ПОМ, полоса ОН остается очень слабой по интенсивности. Однако во времени интенсивность гликольной полосы в охлажденном образце постоянно растет. Это свидетельствует о том, что при комнатной температуре связи ПОМ — ТЭГ разрушаются. Тем не менее даже после нескольких суток хранения спектр гликоля (вторичное плавление смеси) с точки зрения формы полос и интенсивности не становится таким же, как для исходной смеси.

Рентгенографический анализ показал, что под влиянием ТЭГ уменьшаются продольные и поперечные размеры кристаллитов ПОМ, что про-

является в увеличении полуширины рефлексов $2\theta=22°30'$ и $2\theta=34°$, а также существенно падает степень кристалличности (табл. 1).

Уменьшение степени кристалличности должно приводить к понижению теплот плавления и кристаллизации ПОМ. Однако эксперименты (рис. 4) свидетельствуют, что даже при большом содержании ТЭГ теплота кристаллизации ПОМ не уменьшается. Причиной такого несоответствия, по-видимому, является следующее. При температурах, близких к температуре плавления ПОМ, ТЭГ взаимодействует с полимером, в результате чего разрушается кристаллическая решетка последнего и образуется высококонцентрированный раствор, что, по данным ДТА, сопровождается поглощением тепла. При охлаждении системы ПОМ кристаллизуется, причем в кристаллическую решетку включаются только макромолекулы ПОМ, связи ПОМ — ТЭГ нарушаются — раствор переходит в гетерогенную систему. Тепло, затраченное на взаимодействие полимера и добавки при плавлении, выделяется дополнительно к теплоте кристаллизации. Вышеприведенные данные ИК-спектроскопии говорят в пользу высказанного предположения.

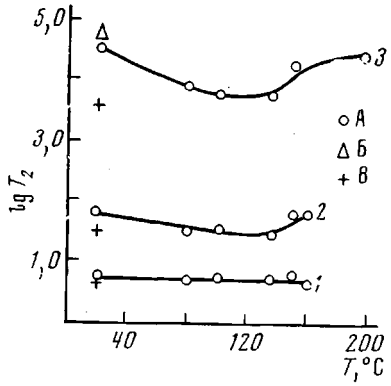

Рис. 7. Влияние температуры на время спин-спиновой релаксации композиции ПОМ+10% ТЭГ. Точки А, Б, В отвечают исходной смеси, чистому ТЭГ и выдержанной при 195°45 мин. смеси соответственно: *1* – $T_{2кор}$, *2* – $T_{2ср}$, *3* – $T_{2дл}$

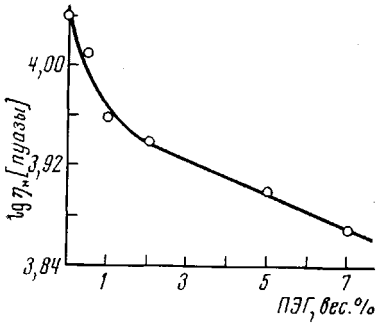

Рис. 8. Зависимость вязкости расплава ПОМ от концентрации ПЭГ при $\tau \to 0$

Результаты изучения ЯМР системы ПОМ — ТЭГ хорошо согласуются со всеми приведенными данными и подтверждают, что ТЭГ обладает определенным сродством к ПОМ и, несмотря на то что он является представителем жирного ряда, оказывает пластифицирующее действие на расплавы ПОМ. На рис. 7* представлена зависимость времени спин-спиновой релаксации T_2 (*мксек*) механической смеси ПОМ+10% ТЭГ от температуры (20—160°), для которой наблюдается три времени $T_{2кор}$, $T_{2ср}$, $T_{2дл}$. $T_{2кор}$ характеризует подвижность протонов, принадлежащих макромолекулам кристаллической фазы; $T_{2ср}$ — подвижность протонов, принадлежащих как молекулам пластификатора, взаимодействующим с аморфной частью полимера (связанный пластификатор), так и протонов пластифицированных молекул ПОМ; $T_{2дл}$ — подвижность протонов свободных молекул пластификатора. Появление $T_{2ср}$ говорит о том, что даже при комнатной температуре композиция ПОМ+ +10% ТЭГ не является чисто механической смесью: часть ТЭГ оказывается связанной аморфной фазой полимера (для исходного ПОМ наблюдается одно время релаксации — $T_{2кор}$). С повышением температуры $T_{2дл}$ и $T_{2ср}$ уменьшаются по абсолютному значению, что свидетельствует об увеличении глубины пластификации. Уменьшение населенности протонов, ответственных за $T_{2дл}$, и соответствующее увеличение населенности протонов, имеющих время релаксации $T_{2ср}$, свидетельствует о перераспределении ТЭГ в ходе нагревания, ведущем к увеличению количества связанного ТЭГ. Рост $T_{2дл}$

* По данным сотрудников Казанского инженерно-строительного института Л. Я. Ченборисовой и В. П. Наконечного.

и $T_{2ср}$, начиная от 140°, обусловлен преобладающей ролью температурного вклада в подвижность протонов; выше 160° система характеризуется одним временем спин-спиновой релаксации $T_{2дл}$, что соответствует образованию раствора. После выдерживания композиции при 195° 45 мин. и последующего охлаждения до комнатной температуры, доля свободного пластификатора (20°) существенно уменьшается, а связанного — увеличивается по сравнению с распределением ТЭГ в исходной смеси. При этом $T_{2ср}$ и $T_{2дл}$ уменьшаются по абсолютному значению за счет заторможенности взаимодействия с полимером.

Таким образом, приведенный экспериментальный материал убедительно указывает на существенное влияние ТЭГ не только на свойства расплава (как пластификатора), но и на процессы плавления, кристаллизации, кристаллитную и надмолекулярную структуру ПОМ.

Влияние олигомерных гликолей на свойства ПОМ. По сравнению с ТЭГ влияние олигомерных полиэтилен-(ПЭГ) и полипропиленгликолей (ППГ) на свойства ПОМ характеризуется рядом особенностей. В отличие от ТЭГ они ограниченно (3—7%) совмещаются с ПОМ в расплаве, по-видимому, из-за большого по сравнению с ТЭГ молекулярного веса.

Реологические свойства расплава ПОМ, содержащего ПЭГ или ППГ в значительной степени определяются условиями приготовления образцов. В табл. 2 показана зависимость вязкости расплава смеси ПОМ + 3% ППГ от условий прессования таблеток. Только в случае одновременного действия температуры $\geqslant$170° и давления $\geqslant$150 *атм* достигается существенное снижение вязкости расплава в 2—2,5 раза. Если же указанную композицию пропустить через экструдер при 205°, то получаем еще больший пластифицирующий эффект — вязкость расплава снижается в 4 раза по сравнению с вязкостью ПОМ, не содержащего ППГ. Полученные результаты подтверждают значение степени равномерности распределения добавки в расплаве кристаллического полимера и хорошо согласуются с данными работы Андриановой с соавт. [6].

Как и в случае ТЭГ, добавки ПЭГ вызывают снижение вязкости расплава полимера. Однако если для ТЭГ зависимость вязкости от концентрации (рис. 2) подчинялась уравнению $\eta = Ae^{-ac}$, то для ПЭГ такой зависимости не наблюдается (рис. 8). В случае ПЭГ наиболее эффективное воздействие на полимер оказывает добавка в количестве 0,5—1%, эффективность последующих порций падает.

Приведенные результаты убедительно показывают, что низкомолекулярные и олигомерные гликоли могут быть использованы не только как пластификаторы ПОМ, но и для модификации свойств полимера в определенных направлениях. Так, при переработке ПОМ в волокна введение гликолей позволяет существенно повысить скорость и устойчивость прядения (за счет снижения вязкости). Полученные волокна имеют повышенные физико-механические, эластические свойства и в отличие от обычных полиоксиметиленовых волокон глубоко и равномерно окрашиваются (благодаря снижению степени кристалличности).

Киевский технологический институт
легкой промышленности

Поступила в редакцию
15 I 1974

ЛИТЕРАТУРА

1. *П. В. Козлов,* ЖВХО им. Д. И. Менделеева, *9*, 660, 1964.
2. *E. Maslowski,* Wlocna sztuczne biyletyn Informacyiny, *17*, 13, 1968.
3. *Б. А. Егоров, А. В. Юдин,* Авт. свид. 167950; Бюлл. изобретений, 1965, № 3; Австрал. пат. 267490, 1966; Яп. пат. 11646, 1966; Яп. пат. 8785, 1966.
4. *И. В. Конюх, Г. В. Виноградов, А. А. Константинов,* Пласт. массы, 1963, № 10, 45.
5. *М. В. Цебренко,* Диссертация, 1968.
6. *Г. П. Андрианова, В. А. Каргин,* Высокомолек. соед., *А13*, 1564, 1971.