

УДК 541.64:536.7

АНТИПЛАСТИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

*Разинская И. Н., Штаркман Б. П., Извозчикова В. А.,
Авербах Н. Ю., Монич И. М., Бубнова Л. П.,
Пупукина Н. И.*

На примере ПММА, в который добавлены эфиры фосфорной кислоты, изучена антипластификация линейного аморфного полимера. Изменены температурные зависимости модуля упругости, молекулярная подвижность системы, ее $p - v - T$ -диаграмма и реологические свойства. Рассчитан свободный объем. Показано, что причина появления эффекта антипластификации в ПММА — неоднородность структуры и, как следствие этого, неравномерность распределения пластификатора в полимере.

Относительно малые количества пластификаторов (до 10–15 вес. %) в ряде случаев одновременно со снижением температуры стеклования T_c приводят к увеличению жесткости и хрупкости системы [1–3]. Это явление получило название эффекта антипластификации [4]. Причины проявления и механизм его до конца не выяснены и до сих пор вызывают оживленные дискуссии.

Интерес к этому вопросу двоякий. С одной стороны, это обусловлено тем, что малые добавки пластификаторов часто используют для решения практически важных задач, связанных с разного рода модификацией полимеров (улучшением их перерабатываемости, снижением горючести и т. д.), с другой стороны, причины, вызывающие эффект антипластификации, затрагивают фундаментальные вопросы организации полимеров, и потому их правильная оценка имеет принципиальное значение.

Антипластификацию в основном изучали на полимерах, склонных к кристаллизации, что в значительной мере влияло на механизм повышения жесткости. В связи с этим представляло интерес исследовать этот эффект на некристаллизующихся полимерах.

В настоящей работе мы ставили перед собой задачу изучить явление антипластификации применительно к такому типичному аморфному стеклообразному линейному полимеру, как ПММА.

Впервые на аномальное поведение прочности пластифицированного ПММА указано в работе [5]. В дальнейшем экстремальную зависимость механических свойств ПММА при введении в него небольших добавок эфиров фталевой кислоты наблюдали в работах [6]. Однако причины этого явления применительно к ПММА подробно не исследованы.

В данной работе пластификаторами служили некоторые эфиры фосфорной кислоты. Выбор последних обусловлен прежде всего использованием их в качестве антиприренов для придания отностойкости ПММА [7]. Кроме того, пластифицирующее их действие подробно изучено в работе [8].

В табл. 1 представлен перечень изученных пластификаторов и их некоторые свойства.

Пластифицированные композиции получали при смешении указанных пластификаторов с ПММА марки ЛСОМ ($M=1,02 \cdot 10^5$) в расплаве при 453–463 К в течение 15 мин в смесительной камере пластографа «Брабендер».

Модуль упругости E определяли из кривых сжатия, получаемых на модернизированном релаксометре [9] при различных температурах; скорость нагружения составляла 2,5 мкм/с.

Дизэлектрические измерения проводили на двухэлектродной измерительной ячейке на мосте TR-9701 в диапазоне частот 55–2·10⁵ Гц и температур 123–433 К.

Таблица 1

Характеристика эфиров фосфорной кислоты

Пластификатор	M	$V \cdot 10^3, \text{ нм}^3$	$T_p, \text{ К}$	$\Delta E, \text{ МПа}$
Трис-(2-хлорэтил)fosфат (ТХЭФ)	285,5	136,6	355–385	280
Трис-(2-хлорпропил)fosфат (ТХПФ)	327,5	186,0	379–393	490
Трис-(1,3-дихлоризопропил)fosфат (ТХИПФ)	431,0	163,6	398–415	370
Бромэтилбромпропилхлорпропилfosфат (БЭХФ)	402,5	170,0	429–447	390
2-Бромэтил-(1,3-дихлоризопропил)fosфат (БЭХИФ)	471,5	155,0	425–449	300

Примечание. Значения T_p и собственного объема молекул V взяты из работы [8].

Изучение сжимаемости пластифицированного ПММА проводили в изотермическом режиме в ячейке компрессионного типа на установке, описанной в работе [10].

Вязкостные свойства расплавов оценивали на капиллярном вискозиметре марки «Флоутест» в диапазоне скоростей сдвига $10\text{--}10^4 \text{ с}^{-1}$ и в области температур $453\text{--}530 \text{ К}$.

Исследуемые композиции ПММА с перечисленными фосфатами в стеклообразном состоянии обнаруживают экстремальную концентрационную зависимость E в области 3–5 вес.% пластификаторов (рис. 1), т. е. наблюдается эффект антипластификации. Значения T_p ПММА при этом монотонно уменьшаются по мере увеличения содержания φ пластификаторов в системе. Если в качестве меры антипластификации принять разность между максимальным модулем упругости пластифицированного ПММА и модулем упругости исходного полимера ΔE , то для исследуемых фосфатов будут иметь существенно различные положительные значения ΔE , которые составляют 10–18% от исходных значений E (табл. 1).

Величина эффекта антипластификации для выбранных нами объектов оказалась не связанной со степенью сродства пластификатора к полимеру, которую характеризовали температурой растворения T_p (табл. 1), а находилась в прямой зависимости от собственного объема молекул пластификатора: чем крупнее молекула, тем значительнее повышение модуля упругости системы.

При переходе из стеклообразного в высокоэластическое состояние модуль упругости резко падает более чем на два порядка (рис. 2). Известно, что этот переход носит релаксационный характер, а температурный интервал перехода ΔT отражает кооперативность релаксационных процессов [11].

Если учесть, что введение пластификатора уменьшает межмолекулярные взаимодействия в полимере, то рост ΔT при введении в ПММА до 5 вес.% ТХЭФ (рис. 3) свидетельствует об увеличении размера кинетических единиц, движение которых определяет переход в высокоэластическое состояние.

Как видно из рис. 3 (кривая 1) $\Delta T/\Delta \lg E$ проходит через максимум в области 5 вес.% ТХЭФ, после чего интервал перехода уменьшается и остается без изменений вплоть до ~15 вес.% пластификатора.

Дальнейшее увеличение ΔT происходит в той области составов, где появляется «свободный» пластификатор [12]. По-видимому, в этом случае он служит своеобразной смазкой, позволяющей принимать участие в движении более крупным элементам структуры.

Характер такой экстремальной зависимости сохраняется и для другого пластификатора – БЭХФ (рис. 3, кривая 2). Следовательно, можно полагать, что это явление носит общий характер и свидетельствует о том, что малые добавки пластификатора вызывают весьма ощущимые изменения структуры ПММА.

В связи с этим представляет интерес исследование молекулярной подвижности пластифицированного ПММА, характеризуемой диэлектрическим методом.

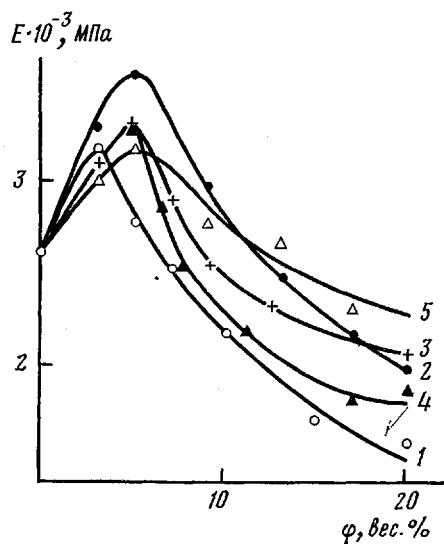


Рис. 1

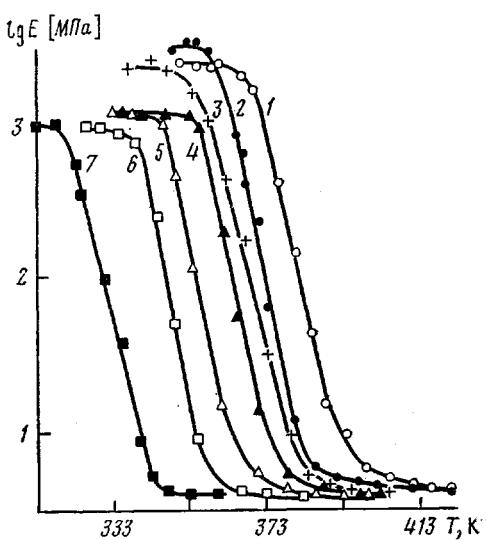


Рис. 2

Рис. 1. Концентрационные зависимости модулей упругости ПММА, пластифицированного ТХЭФ (1), ТХПФ (2), ТХИПФ (3), БЭХФ (4) и БЭХИФ (5)

Рис. 2. Температурные зависимости модулей упругости исходного ПММА (1) и полимера, содержащего 3 (2), 5 (3), 7 (4), 10 (5), 15 (6) и 20 вес. % ТХЭФ (7)

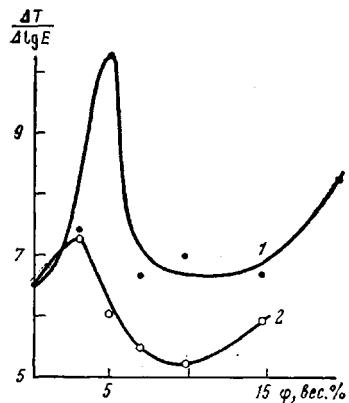


Рис. 3

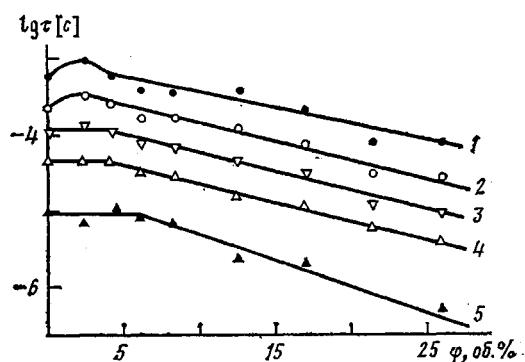


Рис. 4

Рис. 3. Концентрационные зависимости $\Delta T / \Delta \lg E$ для ПММА, пластифицированного ТХЭФ (1) и БЭХФ (2)

Рис. 4. Концентрационные зависимости времен релаксации τ ПММА с ТХЭФ при 333 (1), 343 (2), 353 (3), 363 (4) и 483 К (5)

Измерения температурно-частотной зависимости фактора диэлектрических потерь ε'' показали, что при частоте 55–200 Гц разрешаются два релаксационных перехода, соответствующих α - и β -процессам в ПММА. Температуры максимумов T_{\max} α - и β -переходов представлены в табл. 2.

Для α -процесса наблюдается монотонное снижение T_{\max} , что соответствует снижению T_c системы, в то время как введение до 15 об. % ТХЭФ в ПММА β -процесс не затрагивает, его величина и T_{\max} не изменяются по сравнению с исходным ПММА. Аналогичные данные получили для системы ПММА – дигидрофталат.

Следовательно, явление антипластификации в ПММА не связано с подвижностью боковых групп и участков макроцепей, обусловливающей β -релаксацию в этом полимере.

Рассмотрим далее параметры молекулярного движения участков макроцепей, определяющих высокотемпературный релаксационный процесс в ПММА, в зависимости от содержания в нем ТХЭФ. Такими параметра-

ми служат время релаксации τ и энергия активации процесса U . Эти параметры определяли из температурно-частотных зависимостей ε'' , при чем U рассчитывали по температурной зависимости частоты f_{\max} , а τ из соотношения $\tau = 1/2\pi f_{\max}$, где f_{\max} — частота, при которой ε'' проходит через максимум. Энергии активации представлены в табл. 2. На рис. 4 приведены зависимости τ при разных температурах от содержания ТХЭФ в ПММА. Как видно, U проходит через максимум в области содержания 3 об. % ТХЭФ. Что же касается τ , то в области стеклообразного состояния (333–343 К) оно проходит через максимум в той же области составов,

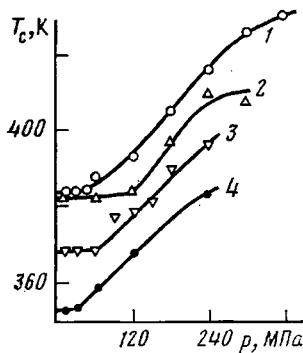


Рис. 5

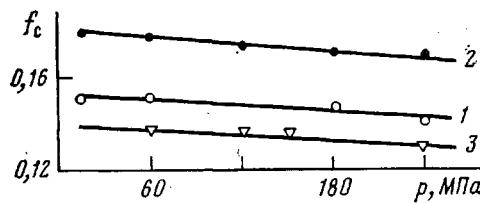


Рис. 6

Рис. 5. Зависимости T_c от давления для исходного ПММА (1) и ПММА, содержащего 3 (2), 5 (3) и 10% ТХЭФ (4)

Рис. 6. Зависимость доли свободного объема f_c от давления для исходного ПММА (1) и полимера, содержащего 3 (2) и 5% ТХЭФ (3)

а при переходе в высокоэластическое состояние начинает заметно уменьшаться только после введения 8–10 об. % ТХЭФ.

Таким образом, исследование внутримолекулярной подвижности показало, что добавление малых количеств пластификатора приводит к выпрямлению и укрупнению участков макроцепи, которые ответственны за α -переход в ПММА. Этот вывод согласуется с выше приведенными результатами исследования температурного интервала стеклования системы.

С целью изучения структурного состояния полимерной матрицы при добавлении к ней малых количеств пластификаторов, мы провели изучение сжимаемости, т. е. $p-v-T$ -диаграммы ПММА, пластифицированного небольшими количествами ТХЭФ. На рис. 5 приведены зависимости T_c , определенные из дилатометрических кривых, от давления для смесей ПММА с разным содержанием ТХЭФ.

Наличие горизонтального участка кривой Δp для ПММА связывают с неоднородностью полимера, в результате чего сжатие его идет в первую очередь за счет рыхлых областей, что не приводит к изменению межмолекулярных взаимодействий и поэтому не влияет на T_c [13].

Таким образом, Δp служит своеобразным критерием степени однородности полимера. Добавление ТХЭФ в систему привело к существенному изменению Δp : Δp проходит через максимум в области 3 вес. % ТХЭФ,

Таблица 2

Характеристики релаксационных процессов ПММА
в зависимости от содержания ф ТХЭФ
(Частота 55 Гц)

Φ , об. %	T_α , К	T_β , К	U , кДж/моль	Φ , об. %	T_α , К	T_β , К	U , кДж/моль
0	387	320	87	7	373	322	85
3	386	320	106	10	364	319	86
5	376	323	84	15	356	321	85

уменьшаясь далее по мере добавления пластификатора. Следовательно, 3 вес. % ТХЭФ увеличивают степень неоднородности системы по сравнению с исходным ПММА.

Расчеты доли свободного объема f_c при T_c (по Симха и Бойеру) показали, что f_c для системы с 3 вес. % ТХЭФ несколько выше, а при 5 вес. % ТХЭФ ниже, чем у исходного ПММА (рис. 6). Согласно представлениям Липатова и Привалко [14], увеличение доли свободного объема связано с ростом жесткости цепи.

Можно полагать, что малые добавки ТХЭФ (~3 вес. %) способствуют приобретению макроцепями полимера более вытянутых конформаций, что приводит к росту жесткости системы.

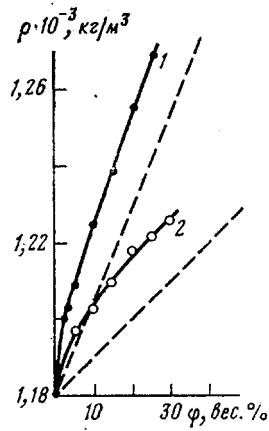


Рис. 7

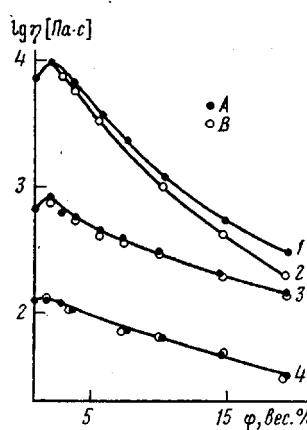


Рис. 8

Рис. 7. Концентрационные зависимости плотности ρ ПММА, пластифицированного ТХЭФ (1) и ТХПФ (2). Штриховые линии – аддитивные значения плотности

Рис. 8. Концентрационные зависимости вязкости η пластифицированного ПММА при 483 К и скоростях сдвига 0 (1, 2), $10^{2.5}$ (3) и $10^{3.5}$ с^{-1} (4). А – ПММА с ТХЭФ, В – ТХПФ

Таким образом, результаты изучения сжимаемости находятся в полном согласии с выводами, которые следуют из оценки параметров молекулярной подвижности, приведенной выше.

Следовательно, увеличение степени неоднородности ПММА при добавлении к нему малых порций пластификатора связано с неравномерным распределением последнего. По-видимому, малые добавки пластификатора попадают прежде всего в рыхло упакованные области полимера, в которых относительно свободные цепи при взаимодействии с хорошим пластификатором (ТХЭФ) приобретают более вытянутые конформации и поэтому становятся жестче.

Однако это не единственная причина эффекта антипластификации. Рассмотрим вопросы упаковки полимера при введении в него малых добавок пластификаторов. На рис. 7 приведены зависимости плотности ПММА от содержания в нем двух пластификаторов – ТХЭФ и ТХПФ. Как видно, экспериментальные точки в обоих случаях лежат выше аддитивных значений.

Если учесть, что доля свободного объема ПММА при введении в него пластификаторов увеличивается [8], то рост плотности следует связать с некоторым доупорядочением структуры полимера за счет перехода части фрагментов макроцепи в плотные области.

В пользу этого утверждения свидетельствуют также результаты реологических исследований. При введении в ПММА 1–2 вес. % ТХЭФ и ТХПФ значения вязкости проходят через четко выраженный максимум, величина которого убывает по мере увеличения скорости сдвига от 0 до $3 \cdot 10^3 \text{ с}^{-1}$ (рис. 8). Экстремальный характер концентрационной зависимости вязкости сохраняется во всем изученном интервале температур от 473

до 503 К и сглаживается под действием больших сдвиговых напряжений.

Таким образом, причины, вызывающие эффект антипластификации ПММА, связаны с изменениями структуры полимера под влиянием малых добавок пластификатора. Известно, что структура аморфных полимеров неоднородна. Неоднородности эти имеют двойкий характер: существуют области, более плотно упакованные вследствие, по-видимому, локальной параллельной укладки сегментов цепи, и более рыхлые участки между ними с относительной свободной и беспорядочной укладкой сегментов макроцепей. В связи с этим уместно говорить о спектре плотностей в полимерах. Различия локальных плотностей для ПММА, полученных из данных малоуглового рентгеновского рассеяния, составляют ~1,5% [15].

Полученные данные позволяют заключить, что малые добавки пластификатора затрагивают оба типа неоднородностей структуры ПММА. В рыхлых областях относительно свободные цепи при взаимодействии с хорошим пластификатором приобретают более вытянутые конформации и становятся жестче. Одновременно с этим происходит доупорядочение структуры из-за перехода части фрагментов макромолекул в более плотные области. При этом подвижность осуществляется на уровне сегментов.

Следовательно, первопричина появления эффекта антипластификации в аморфных линейных полимерах — неоднородность их структуры и, как следствие этого, неравномерность распределения пластификатора в матрице полимера. Локальное повышение подвижности участков макроцепей приводит к структурным перестройкам, вызывающим экстремальное изменение физико-механических свойств.

ЛИТЕРАТУРА

1. Штаркман Б. П. Пластификация поливинилхлорида. М.: Химия, 1975, с. 215.
2. Козлов П. В., Папков С. П. Физико-химические основы пластификации полимеров. М.: Химия, 1982, с. 124.
3. Перепечко И. И. Акустические методы исследования полимеров. М.: Химия, 1973, с. 128.
4. Jackson W. J., Caldwell J. R. Advances Chem. Ser., 1965, v. 48, № 1, p. 185; J. Appl. Polymer Sci., 1967, v. 11, № 2, p. 241.
5. Ghersa P. Modern Plast., 1958, v. 36, № 2, p. 135.
6. Ефимов А. В., Козлов П. В., Бакеев Н. Ф. Докл. АН ССР, 1976, т. 230, № 3, с. 639; Ефимов А. В., Белоконь З. С., Грибкова Н. Я. Высокомолек. соед. Б, 1975, т. 17, № 3, с. 171.
7. Разинская И. Н., Агеева В. А., Ермилина Н. И., Рубцова И. К., Штаркман Б. П. Пласт. массы, 1977, № 1, с. 27.
8. Разинская И. Н., Извозчикова В. А., Штаркман Б. П., Адамова Л. В., Лирога Б. И., Тагер А. А. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 12, с. 2738.
9. Резель В. Р., Бережкова Г. В., Дубов Г. А. Заводск. лаб., 1959, т. 25, № 1, с. 101.
10. Штаркман Б. П., Монич И. М., Аржаков С. А., Авербах Н. Ю. Высокомолек. соед. А, 1976, т. 18, № 5, с. 1047.
11. Аскадский А. А. Деформация полимеров. М.: Химия, 1973, с. 33.
12. Генкин В. Н., Кигай М. С., Агеева В. А., Разинская И. Н., Штаркман Б. П. Высокомолек. соед. Б, 1978, т. 20, № 9, с. 670.
13. Авербах Н. Ю. Дис. на соискание уч. ст. канд. хим. наук. Дзержинск: НИИ химии и технологии полимеров, 1981, с. 74.
14. Липатов Ю. С., Привалко В. П. Высокомолек. соед. А, 1973, т. 15, № 7, с. 1517.
15. Fisher E., Wendorff J., Dettenmayer M., Leiser G., Voigt-Martin J. J. Macromol. Sci., 1976, v. 12, № 1, p. 41.

Поступила в редакцию
22.XII.1982

ANTIPLASTICIZATION OF POLYMETHYL METHACRYLATE

Razinskaya I. N., Shtarkman B. P., Izvozchikova V. A.,
Averbakh N. Yu., Monich I. M., Budnova L. P.,
Pupikina N. I.

Summary

Antiplasticization of linear amorphous polymer has been studied for PMMA with phosphoric acid esters additives. The temperature dependences of elastic modulus, molecular mobility of the system, its $P-V-T$ diagram and rheological properties were measured. The free volume was calculated. The heterogeneity of the structure and as a result the irregularity of plasticizer distribution in a polymer was shown to be a reason of antiplasticization effect in PMMA.