

УДК 541.64:536.7:539.2

**ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ И СТРУКТУРА СИСТЕМ
ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ — ПЛАСТИФИКАТОРЫ
КЛАССА ФОСФАТОВ**

Вшивков С. А., Исакова И. И.

Методами рефрактометрии, светорассеяния и спектра мутности изучены фазовое равновесие и структура пластифицированных систем полиметилметакрилат — алкилгалоидфосфаты. Сопоставлено понижение T_c при пластификации с изменением таких структурных параметров систем, как флуктуации концентрации и размеры надмолекулярных частиц.

Механические свойства пластифицированных систем, широко применявшихся в промышленности, во многом определяются совместимостью компонентов, т. е. их взаимной растворимостью. В этой связи необходимы определения диаграмм состояния пластифицированных систем и параметров термодинамического средства полимера к пластификатору. Величина термодинамического средства определяет вид концентрационной зависимости температуры стеклования T_c , что обычно связывают с соответствующим изменением структуры полимера [1]. Однако исследования, в которых сопоставлялось бы понижение T_c с изменением структурных параметров систем при пластификации, практически отсутствуют. В настоящей работе изучена структура систем ПММА — алкилгалоидфосфаты методами светорассеяния и спектра мутности во всем диапазоне составов, определены их диаграммы состояния и T_c .

Исследовали ПММА с $\bar{M}_n=4,8 \cdot 10^6$, полученный эмульсионной полимеризацией. Формулы и свойства пластификаторов приведены в таблице. Растворы ПММА в пластификаторах с весовой долей полимера $\omega_2 < 0,4$ готовили при 390–405° К в течение нескольких суток. Растворы с $\omega_2 > 0,4$ готовили в виде пленок. Для этого в определенных соотношениях сливали пластификаторы и растворы ПММА в толуоле. Полученные смеси фильтровали через тефлоновую ткань на целлофановую подложку и для испарения толуола выдерживали в течение нескольких суток при 293 К, а затем при 323 К до постоянного веса. Толщина полученных пленок составляла $(0,2\text{--}0,5) \cdot 10^{-3}$ м.

Температуры фазового разделения T_{Φ} в растворах с $\omega_2 < 0,6$ определяли методом точек помутнения [3], для растворов с $\omega_2 > 0,6$ использовали рефрактометрический метод [4], поскольку из-за большой вязкости систем, препятствующей фазовому разделению, и малой разницы показателей преломления компонентов помутнение было незначительным. Светорассеяние измеряли по методике [4]. Кюветы для измерения угловой зависимости светорассеяния разбавленных растворов имели цилиндрическую форму диаметром $14,5 \cdot 10^{-3}$ м с двумя плоско-параллельными гранями, располагаемыми перпендикулярно к падающему пучку света. Для измерения светорассеяния концентрированных растворов и пленок использовали плоскую стеклянную кювету толщиной $2 \cdot 10^{-3}$ м, которую склеивали из металлического кольца диаметром $15 \cdot 10^{-3}$ м со строго параллельными поверхностями и двух стеклянных пластиинок толщиной $0,17 \cdot 10^{-3}$ м. В большинстве опытов значение абсолютного значения интенсивности не требовалось, поэтому ее выражали пропорциональной величиной I в делениях шкалы милливольтметра. Растворы и растворители обессыпливали фильтрованием под избыточным давлением ~ 2 атм через тефлоновую ткань.

Оптическую плотность D определяли с помощью фотозелектрического колориметра ФЭК-56 в диапазоне длин волн $\lambda = 400\text{--}582$ нм. Данные по оптической плотности обрабатывали с помощью метода спектра мутности, теория которого изложена в работах [5, 6]. Для этого строили графики зависимости $\lg D - \lg \lambda$ и определяли тангенсы углов наклонов m получаемых прямых, величины которых связаны с параметром $\alpha = 2\pi r/\lambda$, где r — радиус рассеивающих свет частиц (РСЧ).

Основные физико-химические константы пластификаторов

Пластификатор, №	Название	Формула	n_D [2]	$\rho \cdot 10^{-3}$, кг/м ³ [2]
1	2-Этилгексил- <i>bis</i> - <i>c</i> -(2-хлорпропил)fosфат	$\begin{array}{c} \text{C}_8\text{H}_{17}\text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ (\text{ClC}_2\text{H}_4\text{O})_2 \end{array} \xrightarrow{\text{P} \rightarrow \text{O}}$	1,453	1,1100
2	Бромпропилбромэтилхлорэтилfosфат	$\begin{array}{c} \text{BrC}_3\text{H}_4\text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{BrC}_2\text{H}_4\text{O}-\text{P} \rightarrow \text{O} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{ClC}_2\text{H}_4\text{O} \end{array}$	1,494	1,6900
3	<i>Bis</i> -(1,3-дихлоризопропил)-изодеципофосфат	$\begin{array}{c} (\text{ClC}_2\text{H}_4\text{O})_2 \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{C}_11\text{H}_{21}\text{O} \end{array} \xrightarrow{\text{P} \rightarrow \text{O}}$	1,461	1,0250

На рис. 1 представлены диаграммы состояния исследованных систем. Видно, что все системы обладают верхней критической температурой растворения (ВКТР), т. е. расслаиваются при охлаждении. Однако растворы ПММА с $\omega_2 > 0,7$ не разделяются на фазы, поскольку ниже 333 К они находятся в стеклообразном состоянии.

Величина ВКТР зависит от химического строения молекул пластификаторов: с уменьшением длины алкильных радикалов и с введением в молекулы пластификаторов атомов галогенов ВКТР уменьшается, что согласуется с результатами работы [7] и обусловлено возможностью образования донорно-акцепторных связей с участием свободных *d*-орбиталей атомов галогенов пластификаторов и неподеленной электронной пары атома кислорода карбонильной группы ПММА, что показано методом ИК-спектроскопии [8].

На рис. 2 приведены результаты исследования концентрационной зависимости светорассеяния R_{90}'' разбавленных растворов ПММА в пластификаторе 2, определенного при разных температурах под углом рассеяния $\theta = 90^\circ$. Асимметрия светорассеяния растворов составляла 1,1, поэтому при обработке результатов по методу Дебая поправку на внутримолекулярную интерференцию не вводили. Из-за малой разницы ($\sim 0,001$) показателей преломления компонентов не могли определить с требуемой точностью оптическую постоянную $K = 2\pi^2 n_0^2 (dn/dc)^2 / \lambda^4 N_A$ (n_0 — показатель преломления пластификатора, dn/dc — инкремент показателя преломления, N_A — число Авогадро) и ограничились построением концентрационной зависимости $c/R_{90}''' = f(c)$ (рис. 2). Видно, что зависимости $c/R_{90}''' = f(c)$ представляют собой прямые линии, тангенс угла наклона которых равен $2A_2/K$, т. е. пропорционален второму вириальному коэффициенту A_2 . При понижении температуры эта величина уменьшается и при 298 К становится отрицательной, что свидетельствует об ухудшении средства ПММА к пластификатору, приводящему к фазовому разделению системы.

На рис. 3 приведены результаты исследования температурной зависимости светорассеяния растворов ПММА в пластификаторе 3. Видно, что при понижении температуры наблюдается увеличение светорассеяния, что свидетельствует о росте оптической микронеоднородности растворов вследствие ухудшения термодинамического средства между компонентами. Температуры, начиная с которых наблюдается резкое возрастание светорассеяния, обусловленное фазовым разделением, удовлетворительно совпадают с T_{fr} , определенными методом точек помутнения (рис. 1). Растворы с $\omega_2 > 0,65$ при охлаждении переходят в стеклообразное состояние раньше, чем реализуется фазовое разделение, поэтому светорассеяние практически не изменяется с температурой. Для растворов ПММА в пластификаторе 2 не наблюдали заметного изменения светорассеяния при T_{fr} , что обусловлено малой разностью показателей преломления компонентов.

При исследовании концентрационных зависимостей светорассеяния растворов ПММА при разных температурах была установлена экстремальная зависимость $I = f(\omega_2)$: с увеличением концентрации свето-

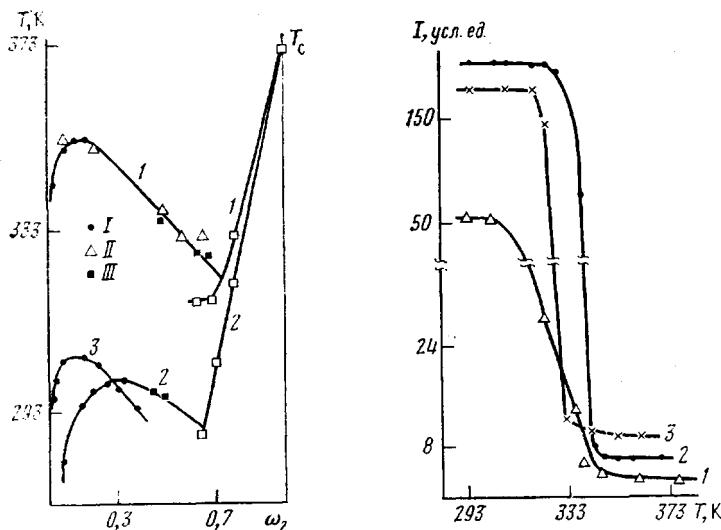


Рис. 1

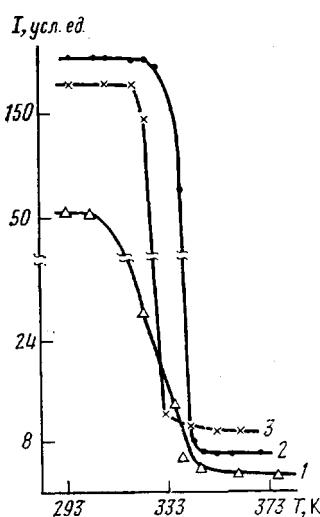


Рис. 3

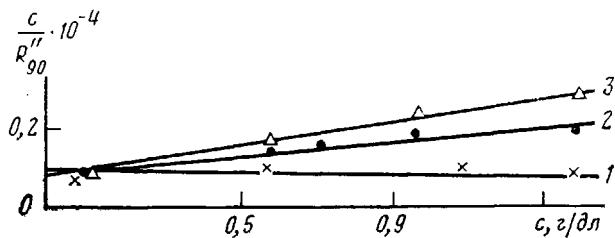


Рис. 2

Рис. 1. Концентрационная зависимость температур фазового разделения и T_c систем ПММА – пластификатор 3 (1), ПММА – пластификатор 2 (2), ПММА – пластификатор 1 (3). Точки определены методами помутнения (I), светорассеяния (II) и рефрактометрически (III)

Рис. 2. Концентрационная зависимость c/R_{90}'' для системы ПММА – пластификатор 2 при $T=298$ (1), 323 (2) и 343 К (3)

Рис. 3. Температурная зависимость светорассеяния системы ПММА – пластификатор 3 при $\omega_2=0,08$ (1); 0,50 (2) и 0,55 (3)

рассеяние вначале возрастало, а затем уменьшалось. Аналогичная зависимость для систем полимер – растворитель была обнаружена ранее Дебаем и Бикки [9] и Тагер с сотр. [10].

Возрастание светорассеяния с концентрацией систем полимер – растворитель связывают [9, 10] с беспорядочной ассоциацией макромолекул и увеличением числа РСЧ. Последующее уменьшение светорассеяния свидетельствует об уменьшении размеров флюктуаций концентраций, рост которых может тормозить увеличивающаяся вязкость системы, обусловленная образованием флюктуационных сеток. По мере увеличения концентрации эти сетки упорядочиваются, что приводит к уменьшению светорассеяния. Можно предположить, что такие процессы происходят в пластифицированных системах. Так, при контакте ПММА с пластификатором сначала происходит межструктурное набухание, затем внутриструктурное, сопровождающееся распадом и разупорядочением надмолекулярных структур. Это вызывает уменьшение T_c (рис. 1) и возрастание светорассеяния. При дальнейшем разбавлении образуются, по-видимому, более или менее упорядоченные флюктуационные пространственные сетки, которые распадаются затем на отдельные ассоциаты и молекулы. Максимальной микронеоднородностью обладают растворы критических составов, для которых характерно максимальное значение светорассеяния. При приближении к критической температуре эта микронеоднородность возрастает, что проявляется в увеличении светорассеяния.

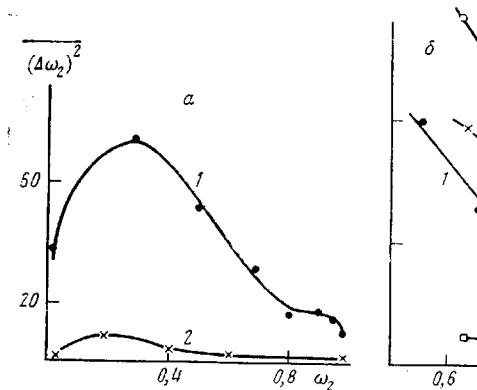


Рис. 4

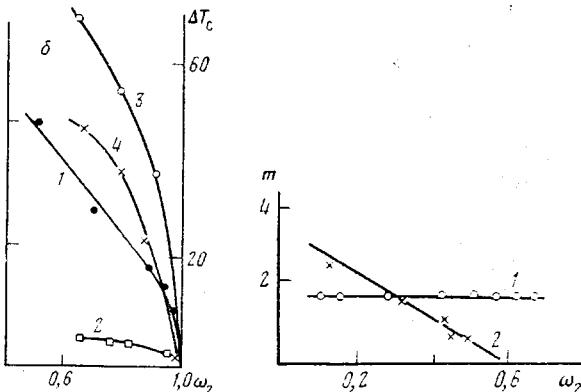


Рис. 5

Рис. 4. Концентрационная зависимость $\overline{(\Delta\omega_2)^2}$ (1, 2) и ΔT_c (3, 4) систем ПММА – пластификатор 2 (1, 3) и ПММА – пластификатор 3 (2, 4) при критических температурах (а) и при 298 К (б)

Рис. 5. Концентрационная зависимость параметра m для систем ПММА – пластификатор 3 (1) и ПММА – пластификатор 2 (2) при 298 К

Эти данные были использованы для расчета размеров флюктуаций концентраций $\overline{(\Delta\omega_2)^2}$ в пластифицированных системах по уравнению [11]

$$\overline{(\Delta\omega_2)^2} = \frac{2\lambda^4 I}{\pi^2 V (dn^2/dc)^2},$$

где $V=10^{-21}$ м³, dn^2/dc – инкремент квадрата показателя преломления.

На рис. 4 приведены концентрационные зависимости среднего размера флюктуаций концентраций при критических температурах и 298 К. Видно, что эти зависимости экстремальны и максимальные размеры флюктуаций наблюдаются в растворах критического состава.

Для системы ПММА – пластификатор 2 $\overline{(\Delta\omega_2)^2}$ в несколько раз выше, чем для системы ПММА – пластификатор 3. Это свидетельствует о большем разупорядочении исходной структуры полимера в первой системе и сопровождается более резким понижением T_c ПММА (рис. 4, б).

Различие в $\overline{(\Delta\omega_2)^2}$ свидетельствует о разных величинах РСЧ в этих системах. Для определения их размеров использовали метод спектра мутности. На рис. 5 представлены концентрационные зависимости параметра m , величина которого обратно пропорциональна размерам РСЧ. Оказалось, что в гетерогенной области размеры частиц больше 2,5 мкм и не могут быть оценены более точно, поскольку $m < 1,9$ [6]. Однако по характеру концентрационной зависимости m можно качественно проследить изменение размеров. Так, для растворов с $\omega_2=0,4-0,6$ параметр m для системы ПММА – пластификатор 2 меньше, чем для системы ПММА – пластификатор 3. Следовательно, размеры частиц в первой системе больше, чем во второй, что согласуется с данными по размерам флюктуаций концентраций (рис. 4). Таким образом, малым гомофазным флюктуациям отвечают малые РСЧ, образующиеся при фазовом разделении. Меньшие размеры частиц в системе ПММА – пластификатор 3 обусловлены, по-видимому, большей степенью переохлаждения, т. е. большим удалением в гетерогенную область от критической температуры ($\Delta T = -55$ К, рис. 1). Для другой системы ΔT мало и составляет 3 К, т. е. система находится вблизи критической температуры, для которой характерно наличие больших флюктуаций состава [12].

Из рис. 5 следует, что для системы ПММА – пластификатор 3 в гетерогенной области в диапазоне составов $0,10 < \omega_2 < 0,65$ параметр m не изменяется, что свидетельствует о постоянстве размеров РСЧ, а для системы ПММА – пластификатор 2 при разбавлении параметр m возрастает, т. е. радиусы частиц уменьшаются и достигают 1,5 мкм для $\omega_2=0,16$.

Неизменность с разбавлением радиусов РСЧ в системе ПММА – пластификатор 3 может быть обусловлена тем, что при 298 К система находится в стеклообразном состоянии и поэтому разрушение частиц пластификатором затруднено. Система ПММА – пластификатор 2 при 298 К находится выше T_g , поэтому при добавлении пластификатора может происходить разрушение крупных РСЧ.

Приведенный материал свидетельствует о том, что зависимость светорассеяния пластифицированных систем от концентрации носит экстремальный характер. Понижение T_g при введении в ПММА пластификаторов, обусловленное распадом и разупорядочением надмолекулярных структур полимера, сопровождается увеличением светорассеяния и размеров флюктуаций концентрации. Максимальные значения светорассеяния и флюктуаций концентрации отвечают растворам критического состава.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. М.: Химия, 1978, с. 544.
2. Разинская И. Н., Агеева В. А., Ермилина Н. И., Рубцова Н. К., Штаркман Б. П. Пласт. массы, 1977, № 1, с. 27.
3. Вшивков С. А., Тагер А. А., Гайфулина Н. Б. Высокомолек. соед. Б, 1976, т. 18, № 1, с. 25.
4. Тагер А. А., Вшивков С. А., Поляк О. Э. Высокомолек. соед. А, 1982, т. 24, № 3, с. 661.
5. Heller W., Bhatnagar H. L., Nakagaki M. J. Chem. Phys., 1962, v. 36, № 5, p. 1163.
6. Кленин В. И., Щеголев С. Ю., Лаврушин В. Н. Характеристические функции светорассеяния дисперсных систем. Саратов: Изд-во Сарат. ун-та, 1977, с. 178.
7. Тагер А. А., Адамова Л. В., Вшивков С. А., Иканина Г. В., Извозчикова В. А., Суворова А. И., Разинская И. Н., Штаркман Б. П. Высокомолек. соед. Б, 1982, т. 24, № 10, с. 731.
8. Разинская И. Н., Извозчикова В. А., Штаркман Б. П., Адамова Л. В., Лирова Б. И., Тагер А. А. Высокомолек. соед. А, 1981, т. 23, № 12, с. 2738.
9. Debye P., Bueche A. M. J. Chem. Phys., 1950, v. 18, № 11, p. 1423.
10. Тагер А. А., Андреева В. М., Евсина Е. М. Высокомолек. соед. 1964, т. 6, № 10, с. 1901. Тагер А. А., Аникиева А. А., Андреева В. М., Гумарова Т. Я., Черноскутова Л. А. Высокомолек. соед. А, 1968, т. 10, № 7, с. 1661.
11. Шахпаронов М. И. Методы исследования теплового движения молекул и строения жидкости. М.: МГУ, 1963, с. 231.
12. Коновалов Д. П. Журн. русского физико-хим. общества, 1905, т. 34, с. 738.

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
29.IV.1985

PHASE EQUILIBRIUM AND STRUCTURE OF POLYMETHYL METHACRYLATE – PHOSPHATE PLASTICIZERS SYSTEMS

Vshivkov S. A., Isakova I. I.

Summary

Phase equilibrium and structure of PMMA – alkylohalide phosphates plasticized systems have been studied by refractometry, light scattering and turbidity spectrum methods. The decrease of T_g after plasticization is compared with the change of some structural parameters of the systems: concentration fluctuations and dimensions of supermolecular particles.