

УДК 541.64:539(2+3)

**ОБ ОСОБЕННОСТЯХ ВЛИЯНИЯ ПЛАСТИФИКАТОРОВ
РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
И СТРУКТУРУ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА**

Шашков А. С., Дышлевский Ю. Н., Воронина Т. А.,
Попова Н. И., Литвинов И. А., Яновский Ю. Г.,
Топчиев Д. А., Кабанов В. А.

Исследовано влияние различных пластификаторов на физико-механические свойства и структуру ПММА методами просвечивающей электронной микроскопии, малоамплитудного периодического деформирования и фотохромной кинетической метки. С увеличением содержания пластификатора обнаруживается микрогетерогенность системы вплоть до выделения пластификатора в отдельную фазу.

ПММА, получаемый обычно радикальной полимеризацией в массе, является, как известно, одним из широко используемых на практике полимеров. Для облегчения его переработки и улучшения ряда физико-механических свойств в него вводят, как правило, небольшие <5 (здесь и далее вес.%) количества пластификаторов, природа и концентрация которых в каждом случае выбирается с учетом области применения этого полимера [1, 2]. Однако из-за отсутствия в настоящее время достаточных данных о структуре пластифицированных материалов, о характере диспергирования пластификаторов в массе полимера, этот выбор оказывается не всегда оптимальным. В настоящей работе сделана попытка выяснения некоторых особенностей пластификации ПММА с помощью совокупности физико-химических методов, в частности, методов просвечивающей электронной микроскопии, малоамплитудного периодического деформирования и фотохромной кинетической метки.

В качестве пластификаторов были выбраны ди(2-этилгексил)фталат (ДОФ) — один из наиболее распространенных пластификаторов ПММА, хорошо совместимый с этим полимером (сочетается в соотношении большем, чем 1:1); триэтиленгликоль-ди(2-этилгексоат) (ТГ), который также хорошо совместим с ПММА, но в отличие от ДОФ, не содержит в структуре ароматического кольца; и, наконец, ограниченно совместимый с ПММА пластификатор — этиловый эфир лауриновой кислоты (ЭЛ). Концентрацию указанных пластификаторов в ПММА варьировали в сравнительно широких пределах 5–35%, т. е. включая концентрации, существенно превышающие обычно используемые на практике.

Образцы готовили методом радикальной полимеризации в массе при 60°. Инициатор — ДАК.

Объекты для электронно-микроскопического исследования готовили методом реплик со сколов образцов ПММА в жидким азоте и с поверхностей после ультрамикротомирования. Поверхности сколов и срезы толщиной 50–100 нм предварительно подвергали травлению в ВЧ-плазме кислорода на модифицированной установке кислородного травления типа ПТК-1, затем оттеняли платиной под углом 18–20° и углеродом при круговом вращении образцов. При этом исходили из того, что формирование рельефа поверхности обусловлено различной скоростью травления элементов структуры ПММА, отличающихся друг от друга локальной плотностью и визуализирующихся как зернистые и межзернистые фрагменты поверхности [3]. Подготовленные объекты просматривали в электронном микроскопе при увеличении 10 000–50 000 в режиме высокого контраста.

Электронно-микроскопическое исследование показало, что все изученные образцы ПММА, как непластифицированные, так и пластифицированные ДОФ, ТГ и ЭЛ, имеют зернистую структуру (рис. 1). Размеры зерен, имеющих форму глобул, в основном находятся в интервале 10–50 нм,

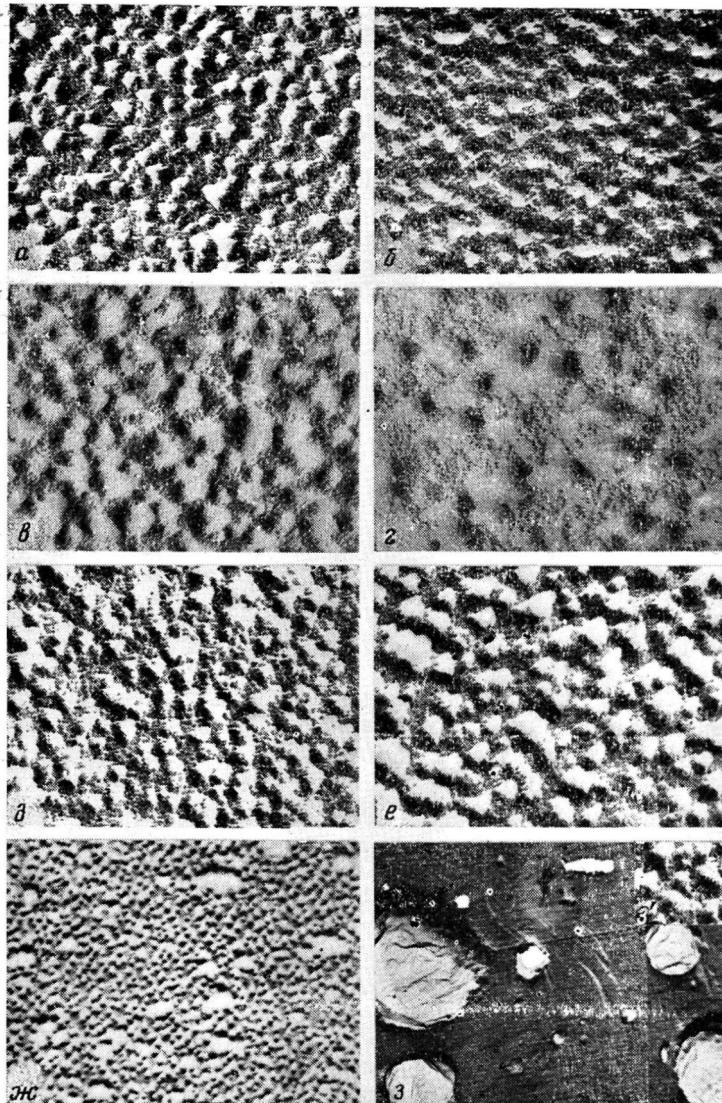


Рис. 1. Реплики с поверхности непластифицированного ПММА (а) и образцов, содержащих 15% ТГ (б), 20% ТГ (в), 25% ТГ (г), 15% ДОФ (д), 25% ДОФ (е), 15% ЭЛ (ж), 25% ЭЛ (з); показан также фрагмент микрофотографии образца с 25% ЭЛ, не содержащий включений (з'). $\times 100\ 000$ (а–е, з'), $\times 30\ 000$ (ж), $\times 6000$ (з)

реже встречаются глобулы больших размеров — до 100 нм включительно.

Точное измерение диаметров зерен и их распределения по размерам в данном случае неинформативно, так как ошибки измерений, обусловленные методическими причинами, превышают возможное изменение их диаметра при введении пластификаторов. Поэтому в настоящей работе путем статистической обработки большого числа микрофотографий рассчитывали среднее количество зерен, приходящееся на единицу поверхности объектов, равную $0,5 \times 0,5$ мкм.

Для статистической обработки каждого объекта брали не менее 10 снимков, полученных с различных участков поверхности объекта. Число частиц со всей площади реплики подсчитывали визуально при одном и том же общем увеличении 100 000.

Полученные данные приведены на рис. 2. Из рис. 1, 2 видно, что указанная характеристика в случае применения ТГ значительно сильнее зависит от концентрации пластификатора нежели при использовании ДОФ и ЭЛ.

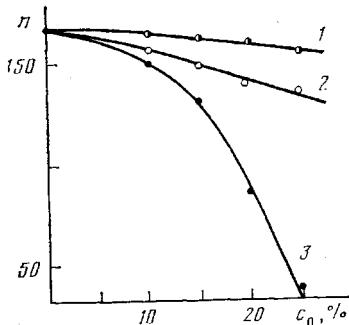


Рис. 2

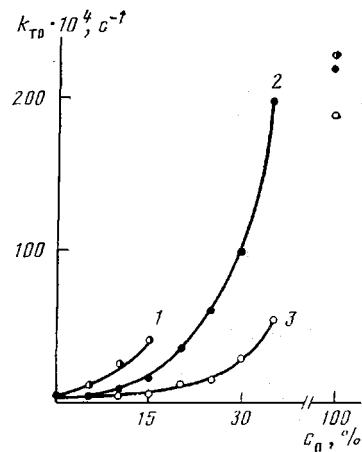


Рис. 3

Рис. 2. Количество зерновых элементов структуры n на единицу поверхности образцов в зависимости от концентрации пластификатора ЭЛ (1), ДОФ (2) и ТГ (3)

Рис. 3. Зависимости константы скорости обесцвечивания ИСПП ($R_1=CH_3$, $R_2=OCH_3$, $R_3=NO_2$, 20°) от концентрации пластификатора ЭЛ (1), ТГ (2) и ДОФ (3)

При введении ЭЛ, ограниченно совместимого с ПММА, в концентрациях $<10\%$ размеры зерен и их количество на единицу поверхности образца существенно не меняется; в концентрациях $>10\%$ наблюдается появление ямок травления диаметром $0,1\text{--}3,5$ мкм, вкрашенных в матрицу, представляющую собой меньшие по размерам зерна (рис. 1, ж, з). Можно полагать, что появление таких ямок обусловлено удалением ЭЛ, выделившегося в отдельную фазу в блоке полимера. Исследование поверхности сколов образцов методом растровой электронной микроскопии подтверждает наличие микро- и макропор указанных размеров в образцах ПММА, содержащих 15–30% ЭЛ. Отметим также, что число зерен на единицу поверхности образцов, содержащих ЭЛ в концентрациях вплоть до 30%, практически не изменяется и составляет величины, характерные для непластифицированного ПММА¹.

Тот факт, что при содержании ЭЛ $<10\%$ на электронных микрофотографиях не обнаруживается относительно крупных неоднородностей, позволяет предположить, что ЭЛ либо совместим с ПММА в указанном интервале концентраций, либо размеры его включений соизмеримы с размерами микронародностей зернистой структуры ПММА.

Для систем с ДОФ наблюдается тенденция к некоторому уменьшению числа зерен на единицу поверхности при увеличении концентрации этого пластификатора в ПММА до 25% (рис. 1, д, е; рис. 2).

Иная ситуация наблюдается для образцов ПММА, пластифицированных ТГ. И хотя, как и в случае ДОФ, введение $<10\%$ этого пластификатора не вызывает каких-либо существенных морфологических изменений, однако при увеличении концентрации ТГ до 15% количество зерен на единицу поверхности заметно уменьшается. Еще сильнее уменьшается плотность упаковки зерен при увеличении содержания ТГ до 25% (рис. 1, б–г, рис. 2).

Таким образом, анализ данных, полученных методом электронной микроскопии, свидетельствует о том, что введение умеренных количеств всех исследованных пластификаторов ($<10\%$) не приводит к заметной перестройке структуры ПММА. Во всех указанных случаях пластификатор однородно распределен в массе полимера. При дальнейшем увеличении концентрации пластификаторов (15–30%) в случае ограниченно

¹ При расчете числа частиц на единицу поверхности выбирали области поверхности, где вкрапления ЭЛ отсутствуют.

совместимого пластификатора (ЭЛ) его избыток выделяется в виде макроскопических включений. Для хорошо совместимых с ПММА пластификаторов происходит набухание матрицы ПММА, причем в случае пластификации ТГ количество элементов структуры типа зерен существенно уменьшается (рис. 1, г).

Хорошо известно, что пластифицирующее действие добавок, вводимых в полимерный материал, проявляется прежде всего в изменении температуры стеклования T_c системы, которую достаточно точно можно определить по положению главного α -максимума на зависимости тангенса угла механических потерь $\tan \delta$ от температуры.

В данной работе эту зависимость оценивали на основании результатов динамических измерений в режиме вынужденных нерезонансных колебаний при частоте 1 c^{-1} с помощью спектрометра ДХП [4].

Образцы имели форму пластин размером $35 \times 10 \times 1$ мм. Температуру повышали непрерывно со скоростью 2 град/мин. Определяли компоненты комплексного динамического модуля сдвига — модули упругости G' и потерю G'' , из которых рассчитывали значения $\tan \delta = G''/G'$.

Особенности морфологии пластифицированных образцов ПММА, о которых говорилось выше, отчетливо сказываются и на характере проявления их молекулярной подвижности, прежде всего на положении и интенсивности главного релаксационного перехода. Это иллюстрирует рис. 4, на котором представлены зависимости $\tan \delta$ от T для непластифицированного образца ПММА (кривые 1) и пластифицированных образцов ДОФ (рис. 4, а, кривые 4, 6–8), ТГ (рис. 4, б, кривые 4–8) и ЭЛ (рис. 4, в, кривые 2–4, 6–8) с содержанием пластификатора от 5 до 25%.

При введении пластификатора главный максимум, наблюдаемый для непластифицированного ПММА при 127° , с увеличением концентрации пластификатора закономерно смещается в сторону более низких температур. Существенно, что при этом изменяется и интенсивность его проявления. У пластифицированных образцов релаксационный переход, обусловленный переходом системы из стеклообразного состояния в высокоэластическое, выражен более рельефно. Это обусловлено тем, что введение пластификатора, ослабляя межмолекулярные взаимодействия в системе, создает более благоприятные условия для проявления сегментальной подвижности в цепях макромолекул. С увеличением содержания пластификатора в ПММА также возрастают абсолютные значения $\tan \delta$ в области стеклообразного состояния (ниже T_g), причем особенно резко для образцов ПММА, содержащих ЭЛ.

Сопоставление полученных зависимостей $\tan \delta$ от температуры для образцов ПММА с различными по природе пластификаторами (в широком диапазоне концентраций последних) позволяет обнаружить и некоторые специфические особенности исследованных систем. В случае введения такого хорошо совместимого с ПММА пластификатора, как ДОФ, увеличение его концентрации вызывает смещение положения главного релаксационного максимума, а сам характер указанных зависимостей меняется незначительно (они качественно подобны). Лишь при достижении концентрации $\text{ДОФ} \sim 25\%$ в области $55\text{--}60^\circ$ наблюдается излом зависимости $\tan \delta$ от температуры и появление «плеча» нового релаксационного перехода (β -максимум), что связано, по-видимому, с тенденцией к выделению пластификатора в самостоятельную фазу. Для образцов ПММА, пластифицированных ТГ, появление указанного «плеча» на зависимости $\tan \delta$ от температуры наблюдается уже при значительно меньших концентрациях ТГ — начиная с 12,5% (излом зависимости прослеживается при 75°). В то же время при введении в полимер ЭЛ (ограниченно совместимого пластификатора) уже при малом его содержании в образце (5–10%) наблюдается появление второго релаксационного перехода (излом при 80°). Этот переход является, по всей вероятности, следствием формирования в системе ПММА — ЭЛ микрогетерогенности, которую удалось зафиксировать и прямым методом — электронной микроскопией.

В таблице представлены зависимости T_c для изученных объектов от концентрации c_n для всех выбранных пластификаторов. Видно, что все

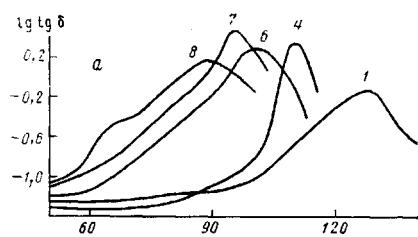
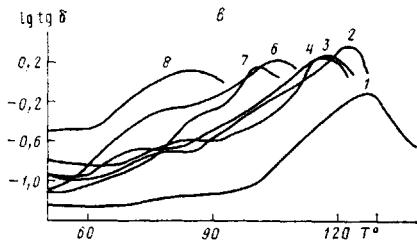
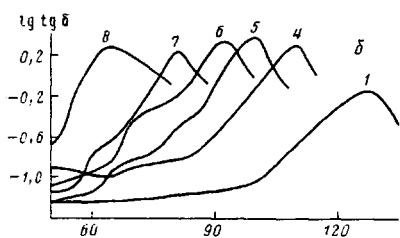
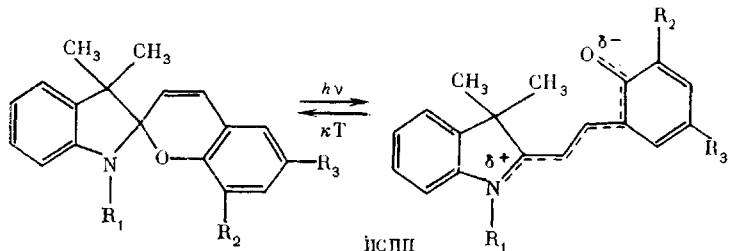


Рис. 4. Зависимости тангенса угла механических потерь от температуры для образцов ПММА, пластифицированных ДОФ (а), ТГ (б), ЭЛ (в), при содержании пластификатора 0 (1), 5 (2), 7,5 (3), 10 (4), 12,5 (5), 15 (6), 20 (7), 25% (8)



зависимости имеют линейный характер, однако в случае ТГ наблюдается более резкое изменение T_c в зависимости от концентрации пластификатора. Это можно частично объяснить наблюдаемым «разрыхлением» структуры в системе ПММА – ТГ, которое выражается уменьшением количества зерновых элементов структуры на единицу поверхности образца ПММА с ростом концентрации ТГ.

Описанные образцы были исследованы также методом фотохромной кинетической метки. Известно, что для фотохромных соединений класса бензоспиропиранов явление фотохромизма обусловлено обратимой перестройкой конфигурации молекулы при переходе от невозбужденного состояния к фотоиндуцированному



причем в невозбужденном состоянии обе части молекулы по отношению к спироатому углерода находятся во взаимно перпендикулярных плоскостях, а под действием УФ-облучения достигается копланарная конфигурация мероцианиновой формы молекулы ИСПП. В жидких растворах, понятно, такое вращение фрагментов молекулы ИСПП вокруг спироатома углерода практически не затруднено, и поэтому скорости фотоизомеризационных превращений, в частности темнового обесцвечивания, оказываются

Зависимость температуры стеклования T_c от концентрации пластификатора $c_{\text{пп}}$, определенная по положению α -максимума на кривых $\lg \tg \delta(T)$

| Пластификатор | T_c° при $c_{\text{пп}} \%$ | | | | | | | |
|---------------|--------------------------------------|-----|-----|-----|------|-----|-----|----|
| | 0 | 5 | 7,5 | 10 | 12,5 | 15 | 20 | 25 |
| ДОФ | 127 | – | – | 111 | – | 102 | 95 | 87 |
| ТГ | 127 | – | – | 110 | 100 | 93 | 81 | 66 |
| ЭЛ | 127 | 123 | 118 | 117 | – | 107 | 100 | 86 |

ся достаточно высокими и процесс описывается уравнением первого порядка.

ИСПП, введенный в полимерную матрицу, после снятия облучения обесцвечивается значительно медленнее, чем в жидкой среде. Так, скорость темнового обесцвечивания окрашенной формы спиропирана указанной структуры с заместителями $R_1=CH_3$, $R_2=H$, $R_3=NO_2$ в ПММА оказывается на два порядка ниже, чем в мономере при 20° , причем кинетика обесцвечивания отклоняется от закона первого порядка и зависимость оптической плотности в максимуме полосы поглощения от времени приобретает вид поликонстантной кривой. Это, согласно существующим представлениям, связано с неоднородностью структуры полимерной матрицы и, следовательно, с различной для разных молекул степенью стерических затруднений при повороте фрагментов мероцианиновой формы молекулы, необходимом для принятия той конфигурации (*цис*-цисоидной), из которой непосредственно происходит замыкание хроменового цикла молекулы ИСПП [5].

Легко допустить в связи со сказанным выше, что при уменьшении жесткости полимерной матрицы, в частности при ее пластификации, скорость фотоизомеризационных превращений спиропиранов, введенных в среду полимера, должна увеличиваться. Как видно из рис. 3, при увеличении концентрации указанных пластификаторов в ПММА действительно обнаруживается возрастание констант скоростей обесцвечивания ИСПП. При этом следует отметить, что для разных пластификаторов зависимость скорости обесцвечивания спиропирана от концентрации пластификатора имеет различный характер. Так, в случае пластификации полиметилметакрилата ДОФ наблюдается лишь сравнительно небольшое возрастание констант скоростей темнового обесцвечивания k_{to} в исследованном интервале концентраций ДОФ (5–35%), причем в области концентраций 15–25% эта зависимость имеет характер кривой с насыщением. В случае ТГ в области концентраций $>10\%$ обнаруживается резкое и нелинейное возрастание значений k_{to} и приближение их в пределе к значениям k_{to} в жидком ТГ. Для образцов ПММА, пластифицированных ЭЛ, наблюдается еще более резкое возрастание значений k_{to} , чем с ТГ при меньших концентрациях ЭЛ, однако появление визуально наблюдаемой гетерогенности полимерных образцов при концентрациях ЭЛ $>15\%$ не дает возможности спектрофотометрически определить зависимость k_{to} ИСПП от c_n в этой области концентраций ЭЛ.

При интерпретации полученных данных следует учитывать, что кинетические измерения проводили при 20° , т. е. при температуре, значительно более низкой, чем температура второго релаксационного перехода, не говоря уже о первом, связанном с T_c (рис. 4). Поэтому столь резкое возрастание скорости фотоизомеризационных превращений ИСПП в пластифицированном полимере нельзя объяснить увеличением сегментальной подвижности макромолекул. Более вероятным представляется объяснение, основанное на обнаруженной совокупностью методов микрогетерогенности в системе ПММА – пластификатор. Концентрационные границы появления микрогетерогенности зависят от природы вводимого пластификатора. В случае ДОФ структура полимерного образца существенно не изменяется при c_n вплоть до 25% (рис. 1, 2). По данным механической спектроскопии (рис. 4, а, кривая 8), второй релаксационный переход обнаруживается также при $c_n=25\%$ и именно начиная с этой концентрации более резко возрастает скорость темнового обесцвечивания ИСПП в матрице ПММА – ДОФ (рис. 3).

При пластификации ТГ начиная с 15% обнаруживается значительное уменьшение количества зерен на единицу поверхности образца (рис. 1, 2), на кривой зависимости $lg tg \delta$ от температуры второй релаксационный переход проявляется при $c_n=12,5\%$ (рис. 4, б, кривая 5), и, соответственно резко возрастает k_{to} в этой системе (рис. 3). (Отметим, что для обоих обсуждавшихся пластификаторов в изученной области концентраций визуально гетерогенность не обнаруживается.) При введении ЭЛ в ПММА, уже при $c_n=5–10\%$ обнаруживается второй релаксационный переход

(рис. 4, в, кривая 2), и начиная с этих концентраций до 15% k_{to} растет, причем более резко, чем для двух первых пластификаторов. При $c_{\text{pl}} > 15\%$ гетерогенность в системе обнаруживается визуально.

Возвращаясь к вопросу об особенностях структуры образцов ПММА, пластифицированных ЭЛ в области малых концентраций последнего, отметим, что согласно данным, полученным при использовании метода фотохромной метки, микронеоднородность рассматриваемой системы вследствие сравнительно малой совместимости ПММА с ЭЛ задается уже при малых концентрациях ЭЛ. При этом размер микровключений, по-видимому, соизмерим с размерами микронеоднородностей зернистой структуры ПММА. Таким образом, метод фотохромной кинетической метки оказывается более информативным в этой области концентраций пластификатора, чем метод электронной микроскопии и может быть рекомендован как экспресс-метод для обнаружения микрогетерогенности в системах полимер — пластификатор.

Совокупность полученных данных в согласии с приведенными результатами электронно-микроскопических и динамических исследований позволяет полагать, что в пластифицированных системах возможно образование зон микрогетерогенности, для которых характерны более высокие значения k_{to} ИСПП, причем концентрационные границы появления микрогетерогенности зависят от природы пластификатора.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Маския Л. Добавки для пластических масс.* М., 1978. С. 46.
2. *Барштейн Р. С., Кирилович В. И., Носовский Ю. Е. Пластификаторы для полимеров.* М., 1982. С. 137.
3. *Шиммель Г. Методика электронной микроскопии.* М., 1972. С. 111.
4. *Ульянов Л. П., Яновский Ю. Г., Неймарк В. М., Сергеенков С. И. // Завод. лаб.* 1973. Т. 39. № 11. С. 1402.
5. *Smets G. // Advances Polymer Sci.* 1983. V. 50. P. 17.

Институт нефтехимического синтеза
им. А. В. Топчиева АН СССР

Поступила в редакцию
14.V.1986

ON FEATURES OF INFLUENCE OF PLASTICIZERS OF VARIOUS NATURE ON PHYSICO-MECHANICAL PROPERTIES AND STRUCTURE OF POLYMETHYL METHACRYLATE

Shashkov A. S., Dushlevskii Yu. N., Voronina T. A.,
Popova N. I., Litvinov I. A., Yanovskii Yu. G.,
Topchiev D. A., Kabanov V. A.

Summary

Influence of various plasticizers on physico-mechanical properties and structure of PMMA has been studied by translucent electron microscopy, small-amplitude periodic deformation and photochromic kinetic label methods. With increase of a plasticizer content the microheterogeneity of the system is manifested up to separation of a plasticizer into the particular phase.