

УДК 541.64:536.4

## О ТЕМПЕРАТУРЕ СТЕКЛОВАНИЯ ПЛАСТИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРОВ, ОПРЕДЕЛЯЕМОЙ РАЗНЫМИ МЕТОДАМИ

Овчинников Ю. В., Овчинников Е. Ю.

На примере систем ПВХ – пластификатор рассмотрены причины, обуславливающие различие в значении температуры стеклования пластифицированных полимеров, определяемой разными методами.

Хорошо известно [1], что стеклование полимеров – релаксационный процесс перехода полимера при охлаждении из вязкотекучего или высокоэластического состояния в стеклообразное. Поэтому температура стеклования  $T_c$  существенно зависит от скорости охлаждения (или нагревания при расстекловывании) и способа ее определения.

Температура стеклования, определенная динамическими методами, как правило, всегда выше  $T_c$ , определенной статическими методами. Однако для многих аморфных полимеров при близких скоростях измерения температуры (~1–3 град/мин) и крайне низких частотах воздействия температуры стеклования, определенные динамическими и статическими методами, разнятся не более чем на 3–5 К. В частности, уже стали признанными  $T_c$  таких полимеров, как ПВХ, ПММА, ПС, составляющие 353, 373 и  $378 \pm 3$  К соответственно. Для пластифицированных полимеров картина здесь намного сложнее.  $T_c$ , определенные для одних и тех же систем полимер – пластификатор разными методами даже при близких скоростях повышения температуры, заметно различаются. Причем эта разница составляет уже не 3–5 К, как для исходных гомополимеров, а на порядок больше, т. е. 30–50 К.

Справедливость сказанного убедительно подтверждает рис. 1, на котором приведены зависимости  $T_c$  пластифицированного ПВХ<sup>1</sup> от содержания пластификатора, полученные разными методами. В качестве пластификаторов использованы диоктилфталат (ДОФ), диоктилсебацинат (ДОС) и трикрезилфосфат (ТКФ).

Хотя эти экспериментальные данные известны, тем не менее физическая сущность причин, обуславливающих такую разницу в  $T_c$ , определенных разными методами, по сути дела осталась не рассмотренной.

Как видно из рис. 1, для всех изученных систем ПВХ – пластификатор наблюдается одинаковый характер изменения  $T_c$ . При этом можно выделить две примечательные особенности в изменении  $T_c$ . Во-первых, для непластифицированного полимера при выбранных условиях проведения эксперимента  $T_c$  практически не зависит от способа ее определения или, во всяком случае, находится в пределах погрешности метода. Во-вторых, разница в значениях  $T_c$  ( $T_{c,i} - T_{c,j}$ ), определенных разными методами, начинает возрастать сразу же по мере увеличения содержания пластификатора в ПВХ, достигая максимального значения для большинства систем в области 30–50 вес. % пластификатора.

Последний эффект, являющийся основным предметом данного рассмотрения, как нам кажется, логичнее всего объяснить, исходя из концепции структурной неоднородности аморфных полимеров, обуславливающей широкий набор времен релаксации. Что касается ПВХ, то его структурная

<sup>1</sup> Системы ПВХ – пластификатор выбраны для рассмотрения по той причине, что для них имеется наиболее обширный экспериментальный материал.

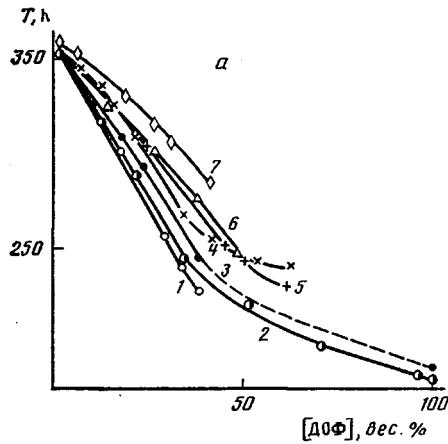
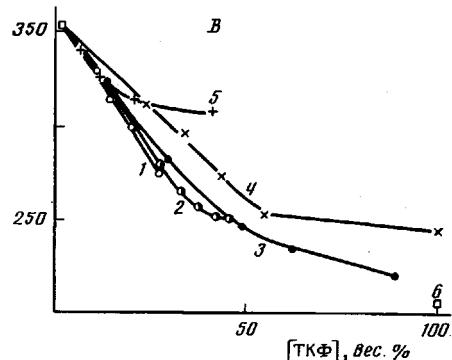
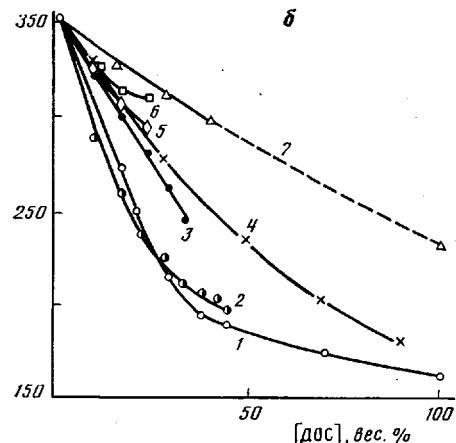


Рис. 1. Зависимость  $T_c$  от содержания пластификатора в системах ПВХ – ДОФ (а), ПВХ – ДОС (б), ПВХ – ТКФ (в), полученные различными методами. а: 1 – измерение скорости звука [2], 2 – адабатная калориметрия [3], 3 – ДСК [4], 4 – термомеханический [5], 5 – термомеханический [6], 6 – дилатометрия [7], 7 – диэлектрические потери [8]; б: 1 – адабатная калориметрия [9, с. 95], 2 – крутильные колебания [10, с. 119], 3 – данные работы [11], 4 – термомеханический [6], 5 – дилатометрия [12], 6 – ДСК [12], 7 – прибор Александрова – Гаева [13]; в: 1 – рефрактометрия [10, с. 86], 2 – крутильные колебания [14], 3 – рефрактометрия [15], 4 – дилатометрия [7], 5 – диэлектрические изменения [16, с. 162], 6 – адабатная калориметрия [17]



неоднородность как на молекулярном, так и на надмолекулярном уровнях [18, 19] особенно четко выражена.

По этой причине введенный в полимер пластификатор распределяется в полимерной матрице на микроуровне неоднородно ввиду различной «парциальной» растворимости низкомолекулярного компонента в структурных элементах ПВХ. А поскольку молекулы компонентов совместно переохлажденных растворов образуют единую систему с одним средним временем релаксации [20], то, естественно, добавление пластификатора должно приводить к расширению спектра времен релаксации в системе полимер – пластификатор в переходной области по сравнению с чистым полимером.

Экспериментально подтверждает это положение расширение максимумов  $\text{tg } \delta$  дипольно-эластических и механических потерь в области  $\alpha$ -перехода при введении в полимер пластификатора [21], ибо появление размытых максимумов, вызываемых наличием различных релаксационных процессов, как известно, обусловлено набором времен релаксации [22]. И ввиду того, что различные методы исследования «чувствуют» подвижность разных структурных элементов, мы встречаемся с разными значениями  $T_c$  пластифицированных полимеров.

То что различные методы могут «чувствовать» подвижность разных структурных элементов по сути дела во всех физических состояниях аморфного полимера, хорошо известно [23]. И нет ничего удивительного в том, что и в температурной области стеклования разные методы отражают подвижность разных сегментов и агрегатов макромолекул. Наглядным примером сказанного являются результаты исследования структурной пластификации полимеров, приведенные в ряде работ [24, 25]. Существенное понижение  $T_c$  при введении в полимер ничтожных количеств плохо совместимых пластификаторов (0,05–0,1 вес.%) фиксируется

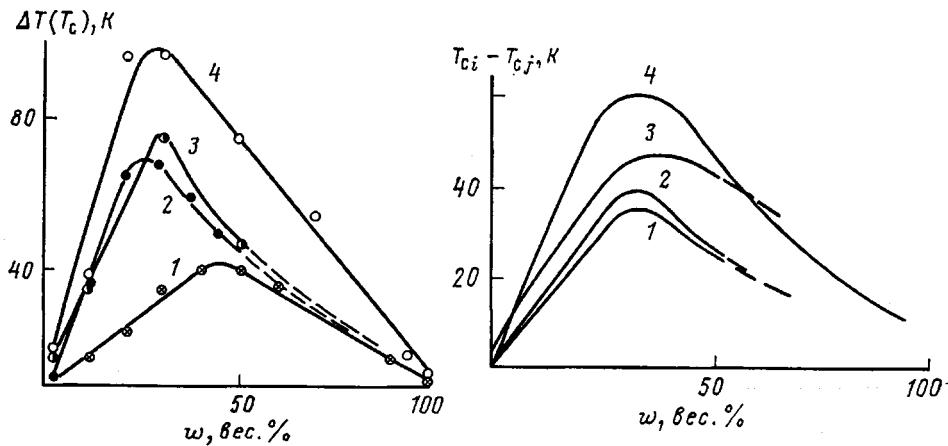


Рис. 2

Рис. 3

Рис. 2. Зависимость температурного интервала расстекловывания в системе ПВХ – пластификатор от содержания пластификатора для систем ПВХ – ДОФ по данным работ [21] (1), [26] (3), [3] (4) и ПВХ – ДОС по данным работы [9, с. 94] (2)

Рис. 3. Зависимость разности температуры стеклования в системе ПВХ – пластификатор, определенной разными методами, от содержания пластификатора: 1 –  $T_{ci}$  [6] –  $T_c$  [3]; 2 –  $T_c$  [7] –  $T_c$  [3]; 3 –  $T_c$  [8] –  $T_c$  [3]; 4 –  $T_c$  [9] –  $T_c$  [6]

термомеханическим методом. В то же время такие методы исследования, как измерение диэлектрических потерь, дилатометрия, калориметрия и др. показывают незначительное изменение  $T_c$  или же вообще не «чувствуют» смещения  $T_c$  при введении в полимер ничтожных количеств плохо совместимых низкомолекулярных соединений.

Расширение спектра времен релаксации в свою очередь приводит к существенному расширению температурного интервала переходной области  $\Delta T(T_c)$  (рис. 2).

Следует подчеркнуть, что расширение температурного интервала расстекловывания (стеклования)  $\Delta T(T_c)$  наблюдается и для других пластифицированных полимеров [27–30], причем для всех методов исследования, фиксирующих температурную область стеклования (калориметрический метод измерения теплоемкости, ДСК, измерение тангенса угла диэлектрических и механических потерь, диэлектрической проницаемости и др.), и, надо полагать, подобное расширение типично при пластификации всех аморфных и аморфно-кристаллических полимеров.

Расширение набора времен релаксации в переходной области, а следовательно, и различие в значениях  $T_c$ , определенных разными методами, вообще говоря, имеет место не только при введении пластификатора в полимер, но и наоборот,— при введении полимера в пластификатор.

Для систем с большим содержанием пластификатора наблюдается постепенный переход от слабоконцентрированных растворов полимеров к полимерным студням. Последние, как свидетельствуют многочисленные литературные данные, являются макроскопически (морфологически) гомогенными системами, но на микроуровне они гетерогенны. В них сосуществуют две фазы насыщенных растворов — полимера в пластификаторе и пластификатора в полимере, распределенные равномерно по объему с соответствующим различным набором структурных элементов, что, по-видимому, и обуславливает экстремальное изменение  $\Delta T(T_c)=f(w_{pl})$  и  $(T_{ci} - T_{cj})=f(w_{pl})$  (рис. 2 и 3).

Вторая причина значительного различия  $T_c$ , определенных разными методами, имеет чисто методический характер. К причинам методического характера, в частности, можно отнести результаты исследования систем полимер – пластификатор с большим содержанием кристаллизующегося пластификатора.

В зависимости от метода исследования моменты стеклования системы ПВХ – пластификатор и кристаллизации пластификатора можно легко

оценить по отдельности, а можно и допустить ошибку, приняв за температуру стеклования температуру кристаллизации пластификатора (при охлаждении) или температуру плавления закристаллизованного пластификатора (при нагревании). Такая естественная ошибка возникает из-за того, что изменения многих физических свойств полимеров вблизи  $T_c$  совпадают по своему характеру с изменениями соответствующих физических свойств при кристаллизации. Например, если для исследования использовать динамомеханический метод, то во всех случаях можно наблюдать резкое изменение механических свойств, прежде всего способности к деформации под действием определенных нагрузок [31]. Другими словами, этот метод не показывает, вследствие какого эффекта происходит изменение механических свойств. В то же время отмеченные выше особенности поведения систем полимер — кристаллизующийся пластификатор весьма четко проявляются при использовании прецизионного калориметрического метода исследования температурной зависимости теплоемкости.

Рассмотрим для примера две системы: ПВХ — ДОС и ПВХ — диоктиловый эфир 1,10-декандикарбоновой кислоты (ДОДК). Указанные низкомолекулярные соединения — морозостойкие пластификаторы ПВХ [32] и обычно используются в смесях с диалкилфталатами для придания ПВХ-материалам лучшей морозостойкости. В чистом виде, а также при количествах, превышающих предел термодинамической совместимости с ПВХ, как ДОС, так и ДОДК способны стекловаться и кристаллизоваться.

Как показали исследования температурной зависимости теплоемкости названных пластификаторов, температура стеклования ДОС составляет 161 К [9, с. 69], а ДОДК — 175 К [33]; температуры плавления закристаллизованных пластификаторов соответственно равны 228 и 248 (первая кристаллическая модификация ДОДК), 229 К (вторая кристаллическая модификация ДОДК). По данным работы [13], где исследование указанных систем проведено методом Александрова — Гаева, указывалось, что  $T_c$  чистых пластификаторов составляет 230 и 238 К, т. е. за  $T_c$ , очевидно, принятые температуры плавления закристаллизованных ДОС и ДОДК.

Как справедливо отмечается в работе [31], во избежание ошибочных выводов при сравнении значений  $T_c$  необходимо учитывать (стандартизовать) не только условия проведения эксперимента, но и способ определения  $T_c$ .

Поскольку разные методы даже при стандартных условиях проведения эксперимента дают разные значения температур стеклования пластифицированных полимеров, справедливо поставить вопрос, какие же методы исследования следует использовать при оценке  $T_c$ . Ответ на этот вопрос, как нам кажется, неоднозначен. Если при изучении пластификации полимера ставится задача в основном исследовательского характера, то предпочтение, по-видимому, надо отдать более информативным методам, которые позволяют судить наряду с температурой стеклования об особенностях поведения системы полимер — пластификатор в широком диапазоне температур и концентраций. Если оценка  $T_c$  преследует сугубо практические задачи, то целесообразнее применять те методы, которые ближе всего отражают условия эксплуатации пластифицированного материала.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Энциклопедия полимеров. Т. 3. М., 1977. С. 489.
2. Перепечко И. И., Ушаков Л. А., Барштейн Р. С. // Высокомолек. соед. А. 1972. Т. 14. № 12. С. 2553.
3. Мартыненко Л. Я., Рабинович И. Б., Овчинников Ю. В., Маслова В. А. // Высокомолек. соед. А. 1970. Т. 12. № 4. С. 841.
4. Dunlap L. H. // J. Polymer Sci. A-2. 1966. V. 4. № 5. P. 673.
5. Заварова Т. Б., Минскер К. С., Федосеева Г. Т., Теплов Б. Ф., Ардашникова В. Д., Кузенок А. И. // Высокомолек. соед. 1966. Т. 8. № 4. С. 599.
6. Каргин В. А., Малинский Ю. М. // Докл. АН СССР. 1950. Т. 43. № 5. С. 967.
7. Czehan T., Karpo J. // Europ. Polymer J. 1981. V. 17. № 12. P. 1227.
8. Разинская И. Н., Козлов П. В., Штаркман Б. П. // Высокомолек. соед. 1964. Т. 6. № 3. С. 516.
9. Овчинников Е. Ю. Дис. ... канд. хим. наук. Горький: ГГУ, 1983. 200 с.
10. Тиниус К. Пластификаторы. М., 1964. 916 с.

11. Leuchs O. // Kunststoffe, 1968, B. 58, № 5, S. 375.
12. Dunlap L. H. // J. Polymer Sci. 1970, № 13. P. 561.
13. Суворова А. И., Андреева В. М., Ипанина Т. В., Зырянова Л. К., Сорокина И. И., Тагер А. А. // Высокомолек. соед. Б. 1980. Т. 22. № 12. С. 910.
14. Coen A., Parrini P. // Mater. plast. 1959. V. 25. № 5. P. 357.
15. Knappe W., Schulz A. // Kunststoffe. 1951. B. 41. № 10. S. 321.
16. Электрические свойства полимеров/Под ред. Сажина Е. И. Л., 1977. С. 162.
17. Подгорнов В. А., Мосеева Е. Н., Овчинников Е. Ю. // Тез. IV Всесоюз. конф. по термодинамике орган. соединений. Куйбышев, 1985. С. 212.
18. Лебедев В. П., Штаркман Б. П. // Получение и свойства поливинилхлорида/Под ред. Зильбермана Е. Н. М., 1968. С. 199.
19. Лебедев В. П. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Москва: ИХФ АН СССР, 1969.
20. Кобеко П. П. Аморфные вещества. М., 1952. С. 97.
21. Bishai A. M., Jamil F. A., Awani F. A., Al-Khayat H. F. F. // Plaste und Kautschuk. 1985. B. 32. № 2. S. 58.
22. Каргин В. А., Слонимский Г. Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров. М., 1960. с. 69.
23. Бартенев Г. М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М., 1979. с. 73.
24. Козлов П. В., Тимофеева В. Г., Каргин В. А. // Докл. АН СССР. 1965. Т. 148. № 4. С. 886.
25. Козлов П. В. // ЖВХО им. Д. И. Менделеева. 1964. Т. 9. № 6. С. 660.
26. Kisbenyi M. // J. Polymer Sci. 1971. № 33. P. 113.
27. Фаминская Л. А., Маслова В. А., Рабинович И. Н., Зиборова В. Н., Урьящ В. Ф., Штаркман Б. П., Разинская И. Н. // Тр. по химии и хим. технологий. Горький, 1975. Вып. 4. С. 71.
28. Бабинков А. Г. Дис. ... канд. хим. наук. Горький, 1982. С. 151.
29. Эме Ф. Диэлектрические измерения. М., 1967. с. 176.
30. Рабинович И. Б., Хлюстова Т. Б., Мочалов А. Н. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 3. С. 525.
31. Гуль В. Е., Кулезнев В. Н. Структура и механические свойства полимеров. М., 1966. С. 151.
32. Барштейн Р. С., Кириллович В. И., Носовский Ю. Е. Пластификаторы для полимеров. М., 1982. С. 86.
33. Рабинович И. Б., Бабинков А. Г., Овчинников Е. Ю., Мосеева Е. М., Маслова В. А., Фаминская Л. А. // Тез. IX Всесоюз. конф. по калориметрии и хим. термодинамике. Тбилиси, 1982. С. 116.

Поступила в редакцию  
12.II.1986

## ON THE GLASS TRANSITION TEMPERATURE OF PLASTICIZED POLYMERS DETERMINED BY VARIOUS METHODS

Ovchinnikov Yu. V., Ovchinnikov Ye. Yu.

### Summary

The reasons of difference in  $T_g$  values of plasticized polymers obtained by various methods are discussed for the PVC - plasticizer system.