

УДК 541.64:536.6

© 1989 В. А. Берштейн, Л. М. Егорова, В. М. Егоров,  
А. Б. Синани

## ИССЛЕДОВАНИЕ ЭФФЕКТОВ ПЛАСТИФИКАЦИИ ПОЛИМЕРОВ МЕТОДОМ ДСК И ВОЗМОЖНОСТИ ИХ ПРОГНОЗИРОВАНИЯ

С помощью ДСК исследован ряд систем полимер – пластификатор при изменении концентрации последнего от 2 до 50 вес.%. На основе представления об общей природе  $\alpha$ - и  $\beta$ -релаксации в гибкоцепных полимерах предложены трактовка наблюдаемых эффектов и соотношения для прогнозирования эффектов пластификации, исходя из величины статистического сегмента (или температуры  $\beta$ -перехода) полимера и параметров растворимости полимера и пластификатора.

В проблеме пластификации полимеров до сих пор остается нерешенной основная задача – прогнозирование степени и пределов изменения температуры стеклования  $T_c$  при введении в полимер молекул пластификатора заданного строения. Известные правила мольных [1] и объемных долей [2], исходящие соответственно из нарушения межмолекулярных «узлов» между полярными группами полимера или фактора повышения свободного объема, экспериментально подтверждаются для ограниченных групп пластифицированных систем и концентраций пластификатора [3]; оба подхода не уделяют должного внимания химическому строению пластификаторов. В более поздних теориях пластификации указывалось на роль размера, формы, гибкости молекул пластификатора и т. д., однако общая зависимость эффективности действия пластификатора от молекулярных характеристик компонентов отсутствует [3]. Причина этого состоит, по-видимому, в отсутствии единого для разных систем описания механизма пластификации.

В данной работе исследованы релаксационные переходы в различных пластифицированных системах методом ДСК и предложен общий подход к анализу и прогнозированию эффектов пластификации. Предварительные данные ДСК по этому вопросу приводили в работах [4, 5].

Ранее экспериментально было показано [4, 6, 7], что основные ( $\alpha$  и  $\beta$ ) релаксационные переходы в гибкоцепных полимерах имеют единую природу: они отвечают соответственно межмолекулярно коррелированному и кинетически независимому поворотному движению участков цепей, близких по величине к статистическому сегменту Куна. При этом были установлены закономерные корреляции параметров переходов с молекулярными характеристиками полимеров и между собой, в частности

$$Q_\beta \approx (0,3 \pm 0,05) E_k S + B \quad (1)$$

$$K_0 = Q_\alpha / Q_\beta = v_\alpha / v_\beta = 4 \pm 1, \quad (2)$$

где  $Q_\beta$  и  $Q_\alpha$  – эффективные энергии активации переходов (для  $\alpha$ -перехода при низких частотах  $v \approx 10^{-2} - 10^3$  Гц);  $E_k$  – энергия когезии;  $S$  – количество мономерных звеньев в куновском сегменте;  $B$  – барьер внутреннего вращения в цепях ( $\sim 15$  и 5 кДж/моль для вращения вокруг связей C–C и C–O соответственно);  $v_\alpha$  и  $v_\beta$  – эффективные (сдвиговые) активационные объемы переходов;  $K_0$  – параметр кооперативности движения соседних сегментов в акте  $\alpha$ -перехода при названных частотах. Температура  $\beta$ -пере-

**Экспериментальные и расчетные величины эффекта пластификации**

Смесь, №	Полимер	Пластификатор	$\delta_1$	$\delta_2$	Исходный полимер				$T_c$ пластифи- катора, К	Пластифицированный полимер *	
			(Дж/см <sup>3</sup> ) <sup>1/2</sup>		$T_c$ , К	$T_\beta$ , К	$Q_\alpha$ , кДж/моль	$Q_\beta$ , кДж/моль		$T$ , К	$Q$ , кДж/моль
1	ПМС	Изоопропилбензол	18,0	16,8	440	350–370	420±40	110±10	140	343/350	-/95
2	ПМС	Тетра- $\alpha$ -метилстирол	18,0	17,5	440	350–370	420±40	110±10	270	~330/350	95/97
3	ПС	ДОФ	18,2	18,2	373	300–330	400±40	100±10	204	~300/300–330	-/100
4	ПММА	ДБФ	19,0	19,3	380	280–290	400±40	80±10	190	(270–280)/290	90/80
5	ПВХ	ВХ	19,4	18,0	355	230–250	290±20	60–65	—	(210–220)/220	67 [13]/59
6	ПВХ	ДОС	19,4	17,3	355	230–250	290±20	60–65	172	200/210	50/57
7	ПВХ	ДОФ	19,4	18,2	355	230–250	290±20	60–65	204	233/220	100/59
8	ПВХ	ХП	19,4	19,5	355	230–250	290±20	60–65	214	268/(230–250)	210/62
9	ПВХ	ТКФ	19,4	19,9	355	230–250	290±20	60–65	220	265/(240–260)	210/64
10	ПВХ	ПХДФ	19,4	26,0	355	230–250	290±20	60–65	260	281/290	150/78
11	ПА-6	Вода	28,0	46,0	360	220	180±15	50–55	140	280/290	-/79

\* В числителе — экспериментальные значения ( $T$ ,  $Q$ ), в знаменателе — расчетные ( $T^*$ ,  $Q^*$ ).

хода, подчиняющаяся в первом приближении аррениусовскому соотношению

$$v \approx 10^{13} \exp(-Q/RT), \quad (3)$$

равна

$$T_b(K) \approx \frac{Q_b(\text{кДж/моль})}{0,25 - 0,019 \lg v} \quad (4)$$

Если  $\alpha$ - и  $\beta$ -переходы у полимера и пластификатора проявляются в сильно отстоящих друг от друга температурных диапазонах, то нарушение контактов между сегментами цепей молекулами пластификатора должно приводить к снижению, а в пределе — к подавлению кооперативного движения сегментов. В последнем случае размягчение (расстекловывание) пластифицированного полимера должно происходить по механизму аррениусовского  $\beta$ -перехода.

В этих условиях, однако, параметры сегментального движения (нового релаксационного перехода)  $T^*$  и  $Q^*$  будут, очевидно, зависеть от химического строения новых «соседей» — молекул пластификатора и могут оказаться такими же, большими или меньшими, чем  $T_b$  и  $Q_b$  полимера.

Действительно, поскольку параметр растворимости  $\delta = (E_k/V_m)^{1/2}$ , где  $V_m$  — мольный объем, выражение (1) можно представить в виде

$$Q_b \approx (0,3 \pm 0,05) V_m \delta^2 S + B \quad (5)$$

Если движение сегмента полимера с параметром  $\delta_1$  происходит по  $\beta$ -механизму [6], но в соседстве с молекулами пластификатора с параметром  $\delta_2$ , то в простейшем случае активационный барьер такого движения

$$Q^* \approx (0,3 \pm 0,05) \left( \frac{\delta_1^2 + \delta_2^2}{2} \right) V_m S + B, \quad (6)$$

а температура перехода

$$T^* \approx \frac{Q^*(\text{кДж/моль})}{0,25 - 0,019 \lg v} \quad (7)$$

В тех случаях, когда известна температура  $T_b$  исходного полимера,  $T^*$  можно оценить также по уравнению

$$\frac{(0,25 - 0,019 \lg v) T^* - B}{(0,25 - 0,019 \lg v) T_b - B} = \frac{\delta_1^2 + \delta_2^2}{2 \delta_1^2} \quad (8)$$

При условии справедливости исходных посылок введение большой концентрации пластификатора, обеспечивающей достаточно полное разъединение цепей (при концентрации  $c \approx 30-50$  вес. %), должно смещать температуру  $T_c$  полимера до  $T^*$ , где при  $\delta_1 \approx \delta_2$   $T^* \approx T_b$ , при  $\delta_2 > \delta_1$   $T^* > T_b$  и при  $\delta_2 < \delta_1$   $T^* < T_b$ , но для всех реальных пластификаторов расчет дает  $T^* < T_c$ . Следовательно, при  $c \approx 50\%$  предельный ожидаемый эффект пластификации  $\Delta T = T_c - T^*$ .

Во всех трех ситуациях переход от кооперативного к кинетически независимому сегментальному движению в пластифицированном полимере должен сопровождаться резким снижением энергии активации. Нарушение межцепных взаимодействий пластификатором не означает при этом обязательного уменьшения межмолекулярного взаимодействия сегмента с окружением: при  $\delta_2 > \delta_1$  оно возрастает. Утрата кооперативного характера движения сегментов должна выражаться также в уширении интервала перехода  $\Delta T^*$  (относительно интервала  $\Delta T_c$ ), характерном для  $\beta$ -релаксации. В общем случае можно ожидать и проявления «промежуточных релаксаций» при  $T^* < T_i < T_c$  как следствия разной степени кооперативности движения сегментов при недостатке или неоднородном распределении молекул пластификатора.

Отметим, что аналогичный подход был использован ранее нами при анализе релаксационных аномалий в блок- и привитых сополимерах и нашел экспериментальное подтверждение [8–10].

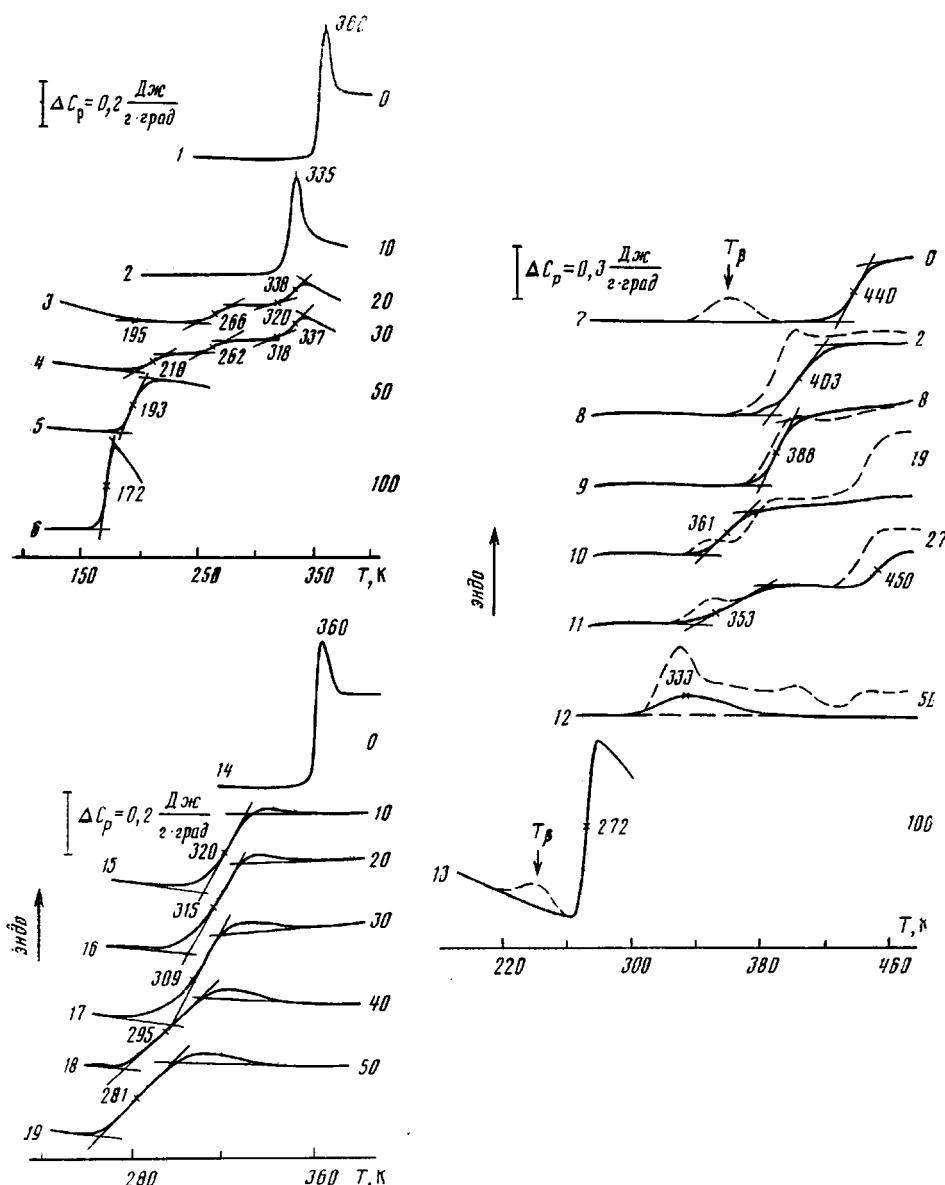


Рис. 1. Кривые ДСК пластифицированных полимеров и пластификаторов ПВХ – ДОС (1–6), ПМС – тетра- $\alpha$ -метилстирол (7–13) и ПВХ – ПХДФ (14–19). Концентрации пластификатора в смеси (указана справа) 0 (1, 7, 14), 2 (8), 8 (9), 10 (2, 15), 19 (10), 20 (3, 16), 27 (11), 30 (4, 17), 40 (18), 50 (5, 12, 19) и 100 вес.% (6, 13). 7–13: первичное сканирование – штриховые линии, повторное – сплошные

В настоящем исследовании опыты выполняли на малополярных и полярных полимерах – ПС, ПВХ, ПММА, ПА-6 и поли- $\alpha$ -метилстироле (ПМС). Пластификаторами служили диоктилсебацинат (ДОС), диоктилфталат (ДОФ), хлорпарафин (ХП), трикрезилфосфат (ТКФ), дигидрированный мономер (изопропилбензол) и тетрамер, для ПА – сорбированная вода. Исследованные системы указаны в таблице.

Во всех случаях, кроме пары ПА – вода, пластификаторы вводили из растворов в толуоле или в случае ПВХ – в ТГФ. Концентрации пластификатора в образцах изменяли в пределах  $c \approx 2$ –50 вес.%. Отлитые пленки сушили в течение 20 ч при 80°.

На калориметре DSC-2 «Perkin – Elmer» измеряли температурные зависимости теплопемкости  $\Delta C_p(T)$  в диапазоне температур 100–500 К в атмосфере азота или гелия по методике, описанной в работах [6, 7]. Определяли температуры переходов  $T$  на полувысоте ступенек теплопемкости или в максимумах эндотермических пиков

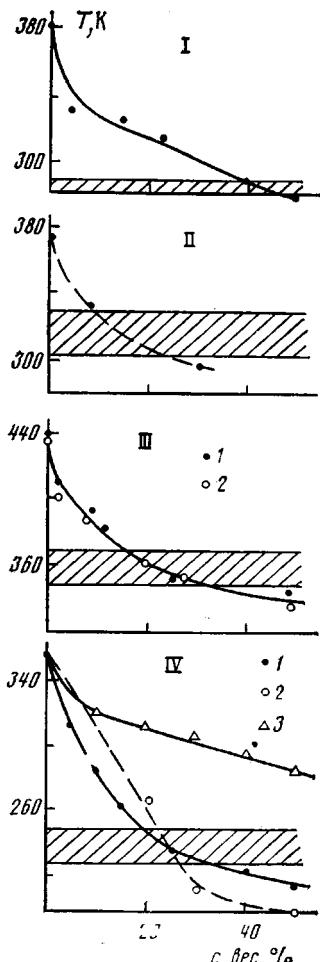


Рис. 2

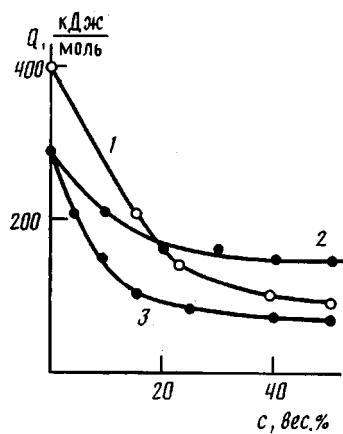


Рис. 3

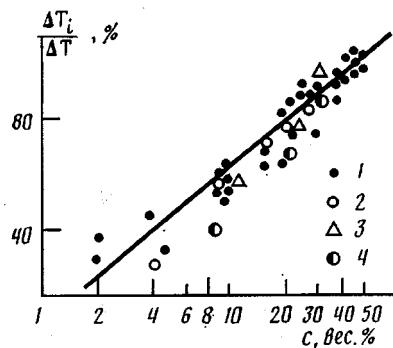


Рис. 4

Рис. 2. Зависимости температуры стеклования, полученной методом ДСК, от концентрации пластификатора в разных смесях: I – ПММА – ДБФ; II – ПС – ДОФ; III – ПМС – изопропилбензол (1) и ПМС – тетра- $\alpha$ -метилстирол (2); IV – ПВХ – винилхлорид (1), ПВХ – ДОС (2) и ПВХ – ПХДФ (3). Заштрихованная полоса отвечает температурной области  $\beta$ -релаксации в исходных полимерах

Рис. 3. Зависимости энергии активации основного перехода от концентрации пластификатора в смесях ПММА – ДБФ (1), ПВХ – ПХДФ (2) и ПВХ – гиацилхлорид (3). Последняя кривая взята из работы [13]

Рис. 4. Зависимость относительного эффекта пластификации от концентрации пластификатора для различных систем полимер – пластификатор: 1 – данные рис. 2; 2, 3 – термомеханические данные работы [3] для систем ПС – диэтилбензол (2) и ПММА – диэтилфталат (3); 4 – спектры внутреннего трения для системы ПММА – ДБФ (данные авторов)

и ширину интервалов переходов с точностью  $\pm 1^\circ$ , величину ступенек  $\Delta C_p$  в переходах. По смещению  $T$  при изменении скорости нагревания  $v = 5-40$  град/мин определяли эффективные энергии активации переходов  $Q = - \frac{Rd \ln v}{d(1/T)}$  с погрешностью  $\pm 10-15\%$ .

На рис. 1 показаны характерные кривые ДСК для трех систем полимер – пластификатор и чистых пластификаторов<sup>1</sup>, а на рис. 2 и 3 – ряд зависимостей параметров перехода  $T$  и  $Q$  от концентрации  $c$  для систем

<sup>1</sup> Эндотермические  $\beta$ -пики на рис. 1 (кривые 7 и 13) получены для образцов, подготовленных по методике, описанной в работе [6].

с  $\delta_2 \approx \delta_1$ ,  $\delta_2 \gg \delta_1$  и  $\delta_2 < \delta_1$ . Значения параметров растворимости, температуры и энергии активации  $\alpha$ - и  $\beta$ -переходов в исходных полимерах (взяты из работ [6, 7]), измеренные значения  $T_c$  пластификаторов и параметров  $T$  и  $Q$  для сильно пластифицированных полимеров ( $c \approx 40-50$  вес.%) приведены в таблице.

Отсутствие скачков  $\Delta C_p$  при температурах стеклования пластификаторов на кривых ДСК пластифицированных полимеров указывает на совместность всех исследованных пар. Введение пластификатора приводит к снижению температуры основного перехода и исчезновению эндотермического пика у отожженного ПВХ. Во всех случаях, кроме системы ПВХ – ПХДФ, по мере снижения концентрации полимера в образце соответственно уменьшается и величина скачка  $\Delta C_p$  в переходе. В случае сильно пластифицированных полимеров обычная ступенька  $\Delta C_p$  может иногда вырождаться: переход проявляется тогда в виде эндотермического пика, как, например, при пластификации ПМС его тетрамером (рис. 1) или для системы ПММА – ДБФ [4, 5].

Иная картина наблюдается для системы ПВХ – ПХДФ (рис. 1), где ПХДФ – «антипластификатор», снижающий  $T_c$  полимеров, но повышающий при этом модуль упругости и прочность при  $T \ll T_c$  [11]. Эффекты такого рода объясняют ростом межмолекулярных взаимодействий, подавлением  $\beta$ -процессов и др. [3]. Характерно, что в «антипластифицированных» системах наблюдается более резкое изменение состояния при  $T^*$ , чем при  $T_c$  у непластифицированного полимера [12]. Этим, по-видимому, объясняется наблюдаемое сохранение большого скачка  $\Delta C_p$  при  $T^*$  в сильно пластифицированной системе ПВХ – ПХДФ.

Обычно отмечается, что пластификационный эффект уменьшается с ростом ММ пластификатора [3]. Приводимые результаты показывают, что в такой общей форме это утверждение не вполне корректно. Так, при пластификации ПМС гидрированным мономером и тетрамером эффект одинаков, а в случае ПВХ он заметно больший при пластификации ДОС, чем мономером, хотя молекулы первого пластификатора имеют на порядок большую длину.

Анализ экспериментальных результатов подтверждает справедливость исходной гипотезы. При сильной пластификации для разных систем наблюдается примерно двукратное уширение температурных интервалов переходов. Согласно работам [14, 15], это свидетельствует о трех-пятикратном уменьшении масштаба акта движения, что в соответствии с формулой (2) как раз следует ожидать при переходе от  $\alpha$ - к  $\beta$ -процессам.

Ход кривых ДСК специфичен для каждой системы полимер – пластификатор. Для некоторых из них наблюдаются 2–4 ступеньки  $\Delta C_p$  (перехода), соответствующие температурам  $T_c$ ,  $T_\alpha$  и  $T_\beta < T_c < T_\alpha$  («промежуточным релаксациям») в исходном полимере (рис. 1). Эффект «многоступенчатости» наиболее заметен при  $c \approx 20-30\%$ , т. е. действительно обусловлен недостатком содержания пластификатора для полного разъединения всех макромолекул; результатом этого является разная степень кооперативности движения соседних сегментов. После дополнительной гомогенизации образцов при высоких температурах в расплаве с последующим быстрым охлаждением некоторые ступеньки на кривых ДСК, полученных при повторном сканировании, иногда исчезали.

Как и предполагает гипотеза, в случае  $\delta_2 \approx \delta_1$ , например для систем ПММА – ДБФ и ПС – ДОФ, а также в первом приближении при пластификации ПМС мономером или тетрамером<sup>2</sup> при  $c \approx 40-50\%$  температура перехода смещается примерно от  $T_c$  до  $T_\alpha$ , а энергия активации уменьшается вчетверо, от  $Q_\alpha$  до  $Q_\beta$ . Сходный эффект наблюдался некалориметрическими методами для системы ПВХ – винилхлорид в работе [13] (рис. 2, 3; таблица).

Вместе с тем, как и предсказывается соотношениями (6)–(8), при  $\delta_2 < \delta_1$  и  $\delta_2 \gg \delta_1$  степень снижения  $T_c$  полимера при пластификации соот-

<sup>2</sup> В этих случаях «самопластификации»  $\delta_2$  несколько меньше  $\delta_1$ .

ветственно заметно больше или значительно меньше разности  $T_c - T_b$ ; это видно на примере систем ПВХ – ДОС и ПВХ – ПХДФ.

В таблице сопоставлены результаты прогноза и экспериментальной оценки эффектов пластификации в сильно пластифицированных полимерах ( $c \approx 40\text{--}50\%$ , кроме смеси 11 (см. ниже)), т. е. измеренные значения  $T$  и  $Q$  сопоставлены с параметрами  $T^*$  и  $Q^*$ , рассчитанными по формулам (6)–(8). Для всех исследованных систем наблюдается удовлетворительное для ориентировочного прогноза согласие между  $T$  и  $T^*$ ; расхождение не превышает 2–10%. В тех случаях, когда  $T_c$  пластификатора значительно ниже, чем  $T_b$  исходного полимера, расчет и эксперимент показывают также близкое соответствие значений энергии активации:  $Q \approx Q^*$ .

Для систем 7–10, характеризующихся близостью температур  $T_c$  пластификатора и  $T_b$  полимера,  $Q^* < Q < Q_a$ . Можно предположить, что в этих случаях возможна частичная корреляция движения сегмента и молекул пластификатора и поэтому отклонение значений  $Q$  от задаваемых соотношением (3).

Для практики важна возможность прогнозирования эффективности пластификатора при разных его концентрациях. Как видно из рис. 2, форма зависимостей  $T(c)$  качественно сходна для разных систем полимер–пластификатор. Представим данные рис. 2 в координатах  $(\Delta T_i / \Delta T)(c)$ , где  $\Delta T$  – снижение температуры стеклования при  $c \approx 50\%$ , а  $\Delta T_i$  – при разных значениях  $c < 50\%$ . Как видно из рис. 4, в исследованном диапазоне концентраций пластификаторов в смесях 2–50% экспериментальные данные удовлетворительно описываются соотношением

$$\Delta T_i / \Delta T (\%) \approx 60 \lg c \text{ (вес. \%)} \quad (9)$$

Видно, что этому соотношению удовлетворяют также данные термомеханических измерений и внутреннего трения (рис. 4). Сделанный анализ правильно предсказывает также величину предельного эффекта пластификации ПА водой (таблица), однако зависимость (9) этот случай не описывает, поскольку вода сорбируется только на амидных группах неупорядоченных областей и максимальная  $c \approx 8$  вес. %.

Изложенное подтверждает исходную гипотезу: возможность нетрадиционного подхода к объяснению пластификационных эффектов и их ориентировочному прогнозированию, исходя из молекулярных параметров  $E_n$ ,  $V_m$ ,  $B$ , а также размера статистического сегмента  $S$  (или температуры  $T_b$ ). Соответствие гипотезы эксперименту служит еще одним, независимым подтверждением правильности представления, развиваемого в работах [4, 6, 7], о природе  $\alpha$ - и  $\beta$ -переходов.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Журков С. Н. // Докл. АН СССР. 1945. Т. 47. № 7. С. 493; Тр. I и II Конф. по высокомолек. соед. М., 1945. С. 66.
2. Каргин В. А., Малинский Ю. М. // Докл. АН СССР. 1950. Т. 73. № 5. С. 967.
3. Козлов П. В., Папков С. П. Физико-химические основы пластификации полимеров. М., 1982. 222 с.
4. Берштейн В. А., Егоров В. М., Степанов В. А. // Докл. АН СССР. 1983. Т. 269. № 3. С. 627.
5. Берштейн В. А., Егоров В. М., Рыжов В. А. // Высокомолек. соед. Б. 1986. Т. 28. № 4. С. 268.
6. Берштейн В. А., Егоров В. М. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2440.
7. Берштейн В. А., Егоров В. М., Емельянов Ю. А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 11. С. 2451.
8. Берштейн В. А., Левин В. Ю., Егорова Л. М., Егоров В. М., Жданов А. А., Слонимский Г. Л., Рабкина А. Ю., Завин Б. Г., Грищенко О. Т. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 11. С. 2360.
9. Берштейн В. А., Левин В. Ю., Егорова Л. М., Егоров В. М., Жданов А. А., Слонимский Г. Л., Макарова Л. И., Мартirosов В. А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 12. С. 2553.
10. Берштейн В. А., Егорова Л. М., Гинзбург Л. И., Клепцова Л. Т., Егорова Е. И. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 12. С. 2564.
11. Хозин В. Г., Фарракхов А. Г., Воскресенский В. А. // Acta Polymerica. 1983. В. 34. № 8. С. 508.

12. Fischer E., Hellman G., Spiess H. // Makromolek. Chem. 1985. B. 12. S. 189.
13. Schenk W. // Molecular Mobility in Polymer Systems: 12th Europ. Conf. on Macromol. Phys. Leipzig, 1981. P. 306.
14. Scheider K., Schönthal A., Donth E. // Acta Polymerica. 1981. B. 32. № 8. S. 471.
15. Donth E. // J. Non-Cryst. Solids. 1982. V. 53. № 3. P. 325.

Физико-технический институт  
им. А. Ф. Иоффе

Поступила в редакцию  
21.06.88

V. A. Bershtein, L.M. Yegorova, V. M. Yegorov, A. B. Sinani

STUDY OF EFFECTS OF POLYMERS PLASTICIZATION  
BY DSC METHOD AND POSSIBILITIES  
OF THEIR PREDICTION

S u m m a r y

Some systems polymer-plasticizer containing 2-50 weight % of a plasticizer have been studied by DSC method. The observed effects are explained from the view-point of the general nature of  $\alpha$ - and  $\beta$ -relaxation in flexible polymers. The expressions for prediction of plasticization effects from the value of the statistical segment (or  $\beta$ -transition temperature) of a polymer and solubility parameters of a polymer and a plasticizer were proposed.