

С. Н. ЖУРКОВ и Р. И. ЛЕРМАН

**ВЛИЯНИЕ ОБЪЕМНОЙ СОРБЦИИ ПАРОВ НА ТЕМПЕРАТУРУ
ОТВЕРДЕВАНИЯ ПОЛИМЕРОВ**

(Представлено академиком А. Ф. Иоффе 29 VII 1944)

Температурный интервал изменения свойств полимеров при переходе из каучукоподобного в твердое, стеклообразное состояние резко зависит от растворенных в них незаполимеризовавшихся низкомолекулярных фракций и искусственно введенных посторонних веществ — пластификаторов. Растворяясь в полимере, они образуют совместно переохлаждаемую систему, понижают температуру отвердевания, меняют механические характеристики и позволяют таким образом регулировать поведение полимеров применительно к условиям использования их в технике.

Несмотря на важность этой проблемы как с научной, так и с технической точек зрения, в настоящее время не существует, однако, общепринятой теории действия пластификаторов.

1. Экспериментальная часть. Наши опыты мы проводили с летучими органическими растворителями сравнительно простого строения, которые вводились в полимер при набухании его в парах этих веществ. Такое упрощение условий пластификации позволило исследовать основные закономерности действия пластификаторов.

Влияние растворителей изучалось на четырех полимерных веществах. Два из них: совместный полимер дивинила с нитрилом акриловой кислоты и полиметилметакрилат содержат в полимерной цепочке дипольные группы $(-\text{CN}; -\text{C}\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{OCH}_3 \end{matrix})$. Два других полимера: дивиниловый каучук и полиизобутилен неполярны.

Интервал отвердевания изучался непосредственным измерением жесткости полимера при различных температурах по глубине погружения металлического шарика (1).

Чтобы исключить влияние фактора времени, измерения проводились в одинаковом временном режиме. Приводимые ниже значения высокоэластического модуля, рассчитанные по формуле Герца, соответствуют 30-секундной деформации образца. На рис. 1 изображены логарифмы модуля как функции температуры для упомянутых четырех полимеров.

При набухании температурная область резкого изменения эластического модуля перемещается к более низким температурам. Опыты показали, что влияние летучих растворителей сводится к сдвигу S-образных кривых чистого полимера параллельно оси температур без изменения формы, причем величина температурного смещения растет с увеличением концентрации сорбированного растворителя.

Параллельность смещения кривой $\lg E = f(t)$ позволяет воспользоваться величиной сдвига Δt для количественной характеристики влияния растворителя на температуру отвердевания полимеров.

Для всех четырех полимерных веществ при введении разных растворителей общим числом более тридцати температура отвердевания, как показали опыты, существенно зависит от числа сорбированных молекул.

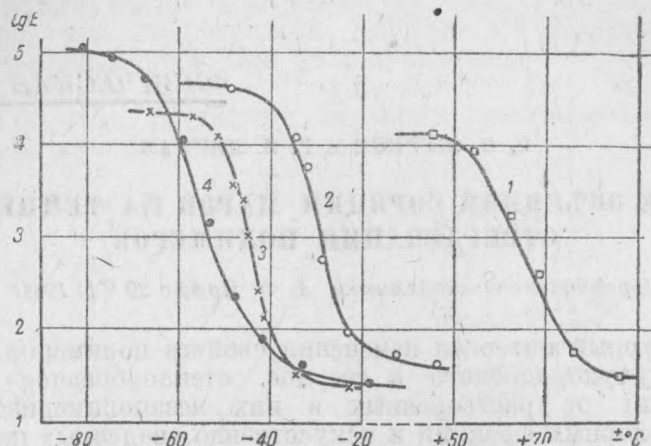


Рис. 1. 1 — полиметилметакрилат, 2 — нитрильный каучук, 3 — дивиниловый каучук, 4 — полиизобутилен

Наиболее простая закономерность наблюдается у полярных полимеров при набухании их в парах дипольных или легко поляризующихся жидкостей. Эффект понижения температуры в этом случае,

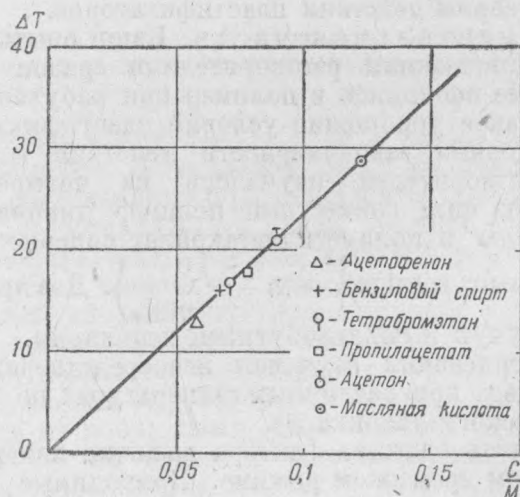


Рис. 2. Полиметилметакрилат

как оказалось, не зависит от молекулярного объема, строения, величины абсорбированной молекулы и ее химической природы, а определяется исключительно числом сорбированных частиц. При сравнительно небольших концентрациях поглощенного полимером дипольного растворителя депрессия температуры ΔT растет пропорционально числу абсорбированных молекул и хорошо выражается уравнением

$$\Delta T = kn,$$

где n — число сорбированных молекул, k — постоянный коэффициент, не зависящий от их природы.

Такая закономерность понижения температурного интервала отвердевания при сорбции напоминает уравнение Рауля для разведенных растворов, хотя до сих пор не удалось наблюдать никаких фазовых превращений при переходе не кристаллизующихся полимеров из каучукоподобного в твердое состояние (2).

Полученные экспериментальные данные представлены на рис. 2 и 3, где по оси абсцисс отложены величины, пропорциональные числу сорбированных частиц, а именно, отношение весовой концентрации (в %) к молекулярному весу растворителя (c/M).

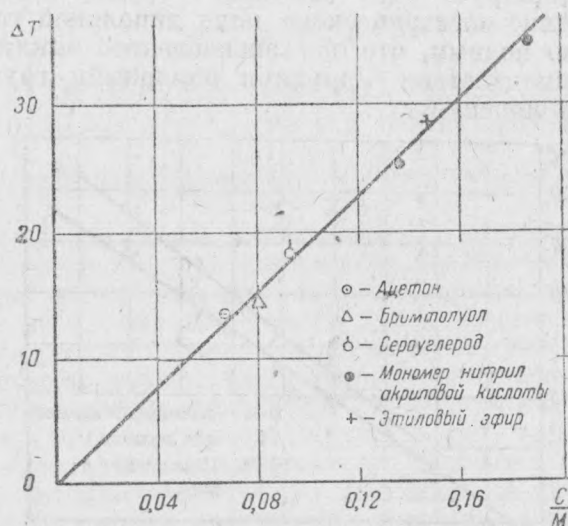


Рис. 3. Кополимер дивинила с нитрилом акриловой кислоты (33%)

Коэффициент k , вычисленный из наклона прямых, получился равным для полиметилметакрилата 230, для нитрильного каучука 190, в градусах на моль сорбированного растворителя в 100 г полимера.

Зависимость понижения температуры отвердевания для неполярных полимеров, дивинилового каучука и полиизобутилена оказалась более сложной. Депрессия температуры в этом случае определяется не только числом сорбированных молекул, но зависит также от их величины и конфигурации. Значение коэффициента k не остается постоянным, а растет при сорбции бутана, пентана, гексана и октана по мере увеличения их молекулы и роста числа углеродных звеньев. Рис. 4, на котором коэффициент k нанесен как функция числа углеродных звеньев Z , показывает, что для нормальных предельных углеводородов k пропорционально Z .

Пластифицирующее действие данной молекулы зависит, однако, не только от числа звеньев в абсорбируемой молекуле, но и от их взаимного расположения. При равном числе углеродных атомов (см. рис. 4) линейная молекула (n -гексан) действует значительно сильнее циклической (циклогексан и бензол). Последние размещаются на рис. 3 при $Z=2$, хотя число углеродных звеньев равно 6.

2. Обсуждение экспериментальных результатов. Существенное влияние числа сорбированных молекул на температуру отвердевания, нечувствительность этого эффекта к химической природе растворителя и различное поведение полярных и неполярных полимеров, по нашему мнению, является следствием блокирования растворителем отдельных участков полимерной макромолекулы.

Мономолекулярный и избирательный характер сорбционного процесса приводит к тому, что диффундирующие в полимер частицы вступают во взаимодействие с определенными группами полимера и образуют с ними сорбционные молекулярные соединения (³⁻⁷). Такие сорбционные комплексы резко нарушают взаимодействие между цепями. Отдельные места полимерной молекулы, несущие на себе сорбированные частицы, оказываются блокированы ими, благодаря чему их связь с соседними группами ослабляется.

С этой точки зрения точное выполнение зависимости $\Delta T = kn$ для полярных полимеров объясняется тем, что каждая молекула растворителя блокирует одну дипольную группу в полимере. При этом экранирование электрического поля дипольной группы оказывается настолько полным, что оно эквивалентно выключению ее из дипольного взаимодействия с другими полярными группами соседних полимерных молекул.

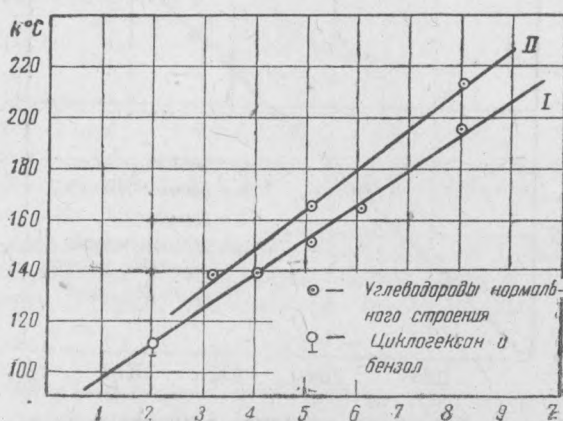


Рис. 4. I — дивиниловый каучук, II — полиизобутилен

Независимость эффекта от строения и химической природы молекул полярного растворителя в этом случае очевидна, так как взаимодействуют лишь полярные участки абсорбируемых молекул.

Такое условие не оправдывается в неполярных полимерах. Любое углеродное звено их цепочечных молекул можно рассматривать как активное место, способное абсорбировать растворитель.

По той же причине в молекуле неполярного растворителя необходимо допускать наличие нескольких активных мест, которыми она может одновременно абсорбироваться. При этих обстоятельствах естественно ожидать, что вероятность одновременного блокирования нескольких групп полимера будет возрастать по мере увеличения размеров сорбируемой молекулы (рис. 4).

Высказанное предположение о действии пластификаторов находится в хорошем согласии с полученными нами экспериментальными данными и позволяет понять молекулярный механизм отверждения полимерных веществ.

Ленинградский физико-технический институт
Академии Наук СССР

Поступило
29 VII 1944

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ L. Larrick, Phys. Rev., **57**, 358 (1940). ² R. Pummerer u. G. Susich, Kautschuk, **7**, 117 (1931). ³ F. Goucher and H. Ward, Phil. Mag., **44**, 1002 (1922). ⁴ C. Trogus, Tomonarie u. K. Hess, Z. phys. Chem. (B), **16**, 35 (1932). ⁵ V. Kargin u. S. Парков, Acta Physicochim. URSS, **3**, 839 (1935); **7**, 667 (1937). ⁶ А. Тагер и В. А. Каргин, ЖФХ, **15**, 1036 (1941). ⁷ W. Baker, C. Fuller and N. Pape, J. Am. Chem. Soc., **64**, 776 (1942).