

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР В. А. КАРГИН и Ю. М. МАЛИНСКИЙ

ВЛИЯНИЕ ОБЪЕМНОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ ПЛАСТИФИКАТОРА НА ТЕМПЕРАТУРУ СТЕКЛОВАНИЯ ПЛАСТИКАТА

Несмотря на большое практическое значение пластифицированных полимеров и значительное число исследований в этой области, многое в механизме пластификации в настоящее время еще не выяснено. Каждая из ряда эмпирически установленных закономерностей, связывающих эффективность пластификатора с некоторыми его свойствами и характеристиками, оправдывается в довольно ограниченном числе случаев.

Нами изучалось влияние разнообразных низкомолекулярных органических веществ (которые мы в дальнейшем будем называть пластификаторами) на деформируемость полихлорвинала (ПХВ) и полистирола (ПСТ) в широком интервале температур и концентраций пластификатора. В данном сообщении мы остановимся лишь на влиянии пластификаторов на температуру стеклования (t_{cm}) полимера.

Пластифицированию подвергались ПСТ с молекулярным весом 638 000 и ПХВ с молекулярным весом 72 000. Навески полимера и пластификатора тщательно смешивались и затем выдерживались в запаянной ампуле при повышенной температуре в течение некоторого времени, необходимого для достижения однородности образца. Температура стеклования определялась с помощью динамометрических весов⁽¹⁾ и воспроизводилась в пределах нескольких градусов.

На рис. 1 представлена зависимость t_{cm} смеси ПХВ с пластификатором от молярной концентрации последнего *, на рис. 2 — зависимость от объемной его концентрации. На рис. 3 и 4 представлены аналогичные зависимости для смесей пластификатора с ПСТ.

Из этих графиков видно, что, во-первых, эквимолекулярные количества различных пластификаторов, как правило, по разному снижают

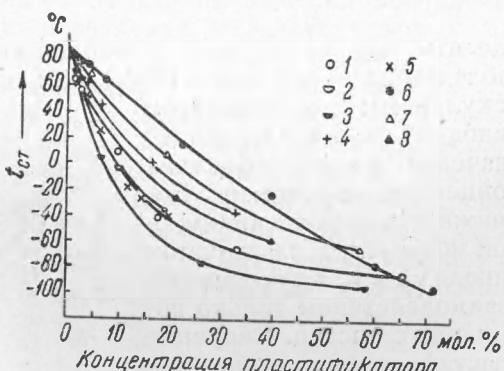


Рис. 1. Зависимость t_{cm} смеси полихлорвинаила с пластификатором от ее молярной концентрации. 1 — трибутирин, 2 — диэтилсебацинат, 3 — диоктилсебацинат, 4 — диметилфталат, 5 — диоктилфталат, 6 — циклогексанон, 7 — хлорбензол, 8 — гептилгептилат

* Молярные концентрации рассчитывались по отношению к весу одного звена полимерной молекулы.

t_{cm} обоих полимеров, во-вторых, снижение температуры стеклования (Δt_{cm}) в удовлетворительном приближении пропорционально объемной доле (ϕ) находящегося в смеси пластификатора, и описывается простейшим соотношением

$$\Delta t_{cm} = 193 \phi \text{ для смесей ПХВ,}$$

$$\Delta t_{cm} = 275 \phi \text{ для смесей ПСТ.}$$

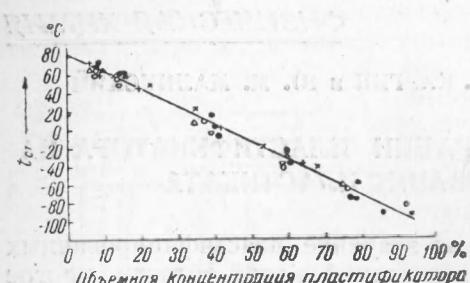


Рис. 2. Зависимость t_{cm} смеси полихлорвина-на с пластификатором от ее объемной концентрации (обозначения см. рис. 1)

сделать вывод, что для затвердевания (обладающего достаточно высоким молекулярным компонентом основное, определяющее значение имеет объемная концентрация полимера. Подвижность звеньев полимерной молекулы в пластиках определяется, как правило, взаимодействием только полимерных частиц. Введение пластификатора в полимерную систему, с точки зрения ее вязкости, эквивалентно появлению в ней пустот, поскольку вязкостью пластификатора обычно можно пренебречь по сравнению с вязкостью полимера.

Качественно здесь можно провести аналогию с известным соотношением Бачинского, связывающим вязкость жидкости с ее свободным объемом.

Однако t_{cm} смесей ПСТ, содержащих больше 35% (объемных) диоктилфталата или диметилфталата, значительно отклоняется от линейной зависимости (рис. 4). Эти отклонения, безусловно, следует связать с довольно высоким положением t_{cm} диоктилфталата и диметилфталата. Измеренное по принятой нами методике t_{cm} этих фталатов оказалось равным -72 и -76° (соответственно).

Совершенно очевидно, что если полимерная система с высокой концентрацией пластификатора приближается к температуре его стеклования, то вязкость пластификатора может оказать большое влияние на вязкость всей системы и стать фактором, определяющим положение

В табл. 1 сравниваются Δt_{cm} ПВХ, наблюдавшиеся другими исследователями, со значениями этой величины, рассчитанной из объемных концентраций исследовавшихся смесей по первому из вышеприведенных соотношений.

Табл. 1 показывает, что снижение t_{cm} ПВХ, установленное другими методами и для других пластификаторов, удовлетворительно описывается предложенным соотношением.

Эти результаты заставляют

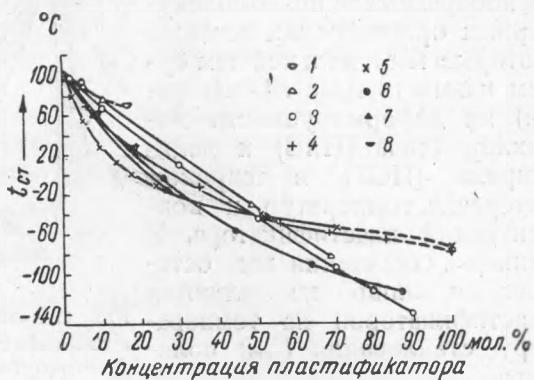


Рис. 3. Зависимость t_{cm} смеси полистирола с пластификатором от ее молярной концентрации. 1 — гексахлорэтан, 2 — хлорбензол, 3 — этилбензол, 4 — диметилфталат, 5 — диоктилфталат, 6 — вторичный бутилбензол, 7 — метилгексилкетон, 8 — цианхлорид

ние t_{cm} системы. И действительно, t_{cm} высокопластифицированных фталатами смесей полистирола по мере уменьшения в них концентрации полимера приближается к t_{cm} пластификатора. Однако в смесях полихлорвинаила, содержащих даже 60 с лишним объемных процентов фталатов, подвижность системы определяется подвижностью полимера, а не пластификатора, и соответственно t_{cm} этих смесей определяется объемной концентрацией полимера. Молекулы фталатов, повидимому, более прочно связаны в сольватных оболочках молекул ПХВ, чем в оболочках молекул ПСТ. В смесях фталатов с полистиролом молекулы пластификатора, очевидно, могут достаточно свободно агрегироваться при понижении температуры.

Как известно, t_{cm} полимерной системы (при данном режиме испытания) определяется подвижностью звеньев макромолекулы, т. е. микровязкостью системы.

В общем случае микровязкость полимерной системы при пластификации изменяется вследствие ослабления межмолекулярных сил связи, ослабления внутримолекулярного взаимодействия (уменьшение жесткости макромолекулы) и, наконец, на падение микровязкости оказывает влияние чисто геометрический эффект уменьшения пространственных затруднений при взаимном перемещении звеньев полимера, происходящий из-за увеличения среднего расстояния между макромолекулами.

С. Н. Журковым (2, 6-8) на основании экспериментальных данных была развита теория, согласно которой при сравнительно небольших концентрациях пластификатора (до 10—15 мол.%) снижение t_{cm} полимера пропорционально молярной доле пластификатора. В этой концепции

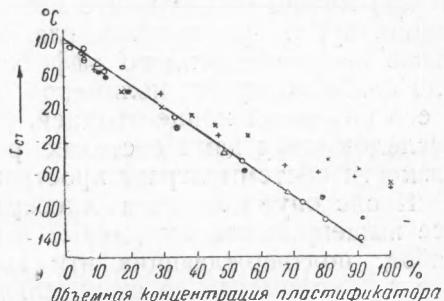


Рис. 4. Зависимость t_{cm} смеси полистирола с пластификатором от ее объемной концентрации (обозначения см. рис. 3)

Таблица 1

Пластификатор	Объемн. доля пластификатора	Δt_{cm}	
		вычисл.	наблюд.
Дихлорэтан (2)	0,138	27	33
	0,16	31	41
	0,20	39	50
	0,216	42	51
	0,224	43	55
Трикрезилfosфат (3)	0,33	64	64
	0,428	83	77
	0,494	95	89
	0,56	108	106
	0,226	44	48
Трикрезилfosфат (4)	0,28	54	52
	0,335	65	68
	0,39	75	75
	0,44	85	85
	0,49	95	106
	0,535	103	107
	0,592	114	122
	0,640	124	135
	0,36	70	78
	0,545	105	112
Диоктилфталат (5)	0,406	78	74
Трибутилfosфат (5)	0,583	112	115
	0,408	79	94
	0,585	113	142
Трикрезилfosфат (5)	0,365	70	62
	0,548	106	96

учитывалось только ослабление межмолекулярных сил связи. Можно ожидать, что она будет правильно отражать пластификацию таких полимеров, микровязкость которых при пластификации изменяется главным образом за счет уменьшения межмолекулярного взаимодействия.

имодействия, т. е. таких полимеров, звенья которых обладают значительной полярностью.

В том случае, когда межмолекулярное взаимодействие звеньев макромолекулы мало (в случае неполярных или слабополярных полимеров) можно ожидать, что понижение микропластичности при пластификации, будет происходить, главным образом, вследствие упомянутого выше пространственного эффекта и, следовательно, для неполярных или слабо полярных полимеров t_{cm} пластика будет линейно связано с его объемной концентрацией. Наши результаты показывают, что в исследованных нами системах решающую роль в понижении микропластичности системы играет пространственный эффект.

После опубликования диссертации⁽⁹⁾, в которой были изложены все вышеприведенные данные и выводы из них, появилось несколько работ, подтверждающих эти выводы. Е. Ф. Русскова⁽¹⁰⁾ показала, что t_{cm} полимеров со значительным межмолекулярным взаимодействием (нитро- и ацетилцеллюлоза) снижается различными пластификаторами в соответствии с правилом Журкова — пропорционально молярной концентрации пластификатора. Нильсен и Левро⁽¹¹⁾, исследуя температурную зависимость динамического модуля пластикатов ПХВ, установили наличие линейной связи между t_{cm} пластика и его объемной концентрацией. Приведенные в их кратком сообщении данные о снижении t_{cm} ПХВ некоторыми фталатами подчиняются предложенному нами соотношению с точностью до 2—4°. Ричард и Смайс⁽¹²⁾ сообщили об одинаковом снижении t_{cm} поливинилбутираля введением равных объемов трех различных пластификаторов.

Возможно, что правило молярных концентраций и правило объемных концентраций являются отражением двух различных механизмов пластификации и каждому из этих правил подчиняются лишь некоторые системы, в которых преобладает действие одного из этих механизмов, в то время как остальные системы проявляют большие или меньшие отклонения от каждого из упомянутых правил вследствие сравнимой эффективности одновременного действия обоих механизмов пластификации.

Поступило
13 VI 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ В. А. Каргин и Т. И. Соголова, ЖФХ, **23**, 530 (1949). ² С. Н. Журков, Докторск. диссерт., Л., 1947. ³ О. В. Седлис, Тр. I и II конф. по высокомолекулярн. соед., Изд. АН СССР, 1945, стр. 85. ⁴ R. F. Boyer and R. S. Sprenger, Advances in Colloid Science, **2**, 1. ⁵ H. Jones, Trans. Inst. Rubb. Ind., **21**, 298 (1946). ⁶ С. Н. Журков и Р. И. Лерман, ДАН, **47**, 109 (1945). ⁷ С. Н. Журков, ДАН, **47**, 493 (1945). ⁸ С. Н. Журков, Тр. I и II конф. по высокомолекулярн. соед. АН СССР, 1945, стр. 65. ⁹ Ю. М. Малинский, Кандидатск. диссерт., М., 1948. ¹⁰ Е. Ф. Русскова, Кандидатская диссерт., М., 1949. ¹¹ L. Nielsen and R. Levraud, Nature, **164**, 317 (1949). ¹² W. R. Richard and P. A. S. Smith, Journ. Chem. Phys., **18**, 230 (1950).