

3.5. ПЛАСТИФИКАЦИЯ ПОЛИМЕРОВ

Пластификация – способ физической модификации полимеров, заключающийся во введении **жидких веществ (пластификаторов)** в целях повышения эластичности, пластической деформации, морозостойкости, ударной прочности и снижения вязкости для облегчения переработки полимерных материалов.

Пластификаторы - высококипящие малолетучие жидкости. Но применяют и *твердые пластификаторы*, которые в условиях смешения с полимером *расплавляются или размягчаются*. *Пластификаторы* могут быть как *низкомолекулярными*, так и *высокомолекулярными*.


Пластификация наиболее часто применяется для жесткоцепных полярных полимеров, у которых большое межмолекулярное взаимодействие.

Почти 80 % объема всех выпускаемых пластификаторов используют для ПВХ.


При сильном межмолекулярном взаимодействии у жесткоцепных полимеров $T_{тек} \geq T_{разл}$, что не позволяет перерабатывать их в изделия без применения пластификаторов.

В результате пластификации

снижаются

- 
- модуль упругости;
 - предел текучести;
 - прочность
 - температура стеклования;
 - температура текучести ;
 - вязкость расплава ;
 - упругие гистерезисные потери и тепловыделение при многократной деформации резин

возрастают

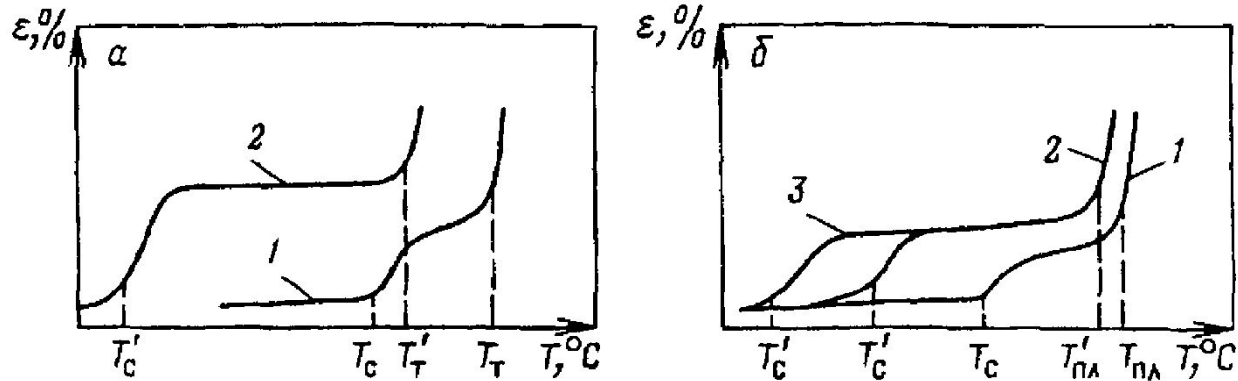
- 
- относительное удлинение при пределе текучести и разрыве ;
 - перерабатываемость;
 - морозостойкость (снижается T_{hr})

На процесс пластификации и его эффективность влияют:

- химическое строение, структура и физическое состояние полимера,
- химическое строение пластификатора, совместимость пластификатора и полимера.

Наибольший эффект достигается при пластификации **аморфных** полимеров.

В кристаллизующихся полимерах пластифицируется **только аморфная** часть, и эффективность пластификации зависит от степени кристалличности.



Термомеханические кривые для непластифицированного (1) и пластифицированного (2, 3) полимеров:

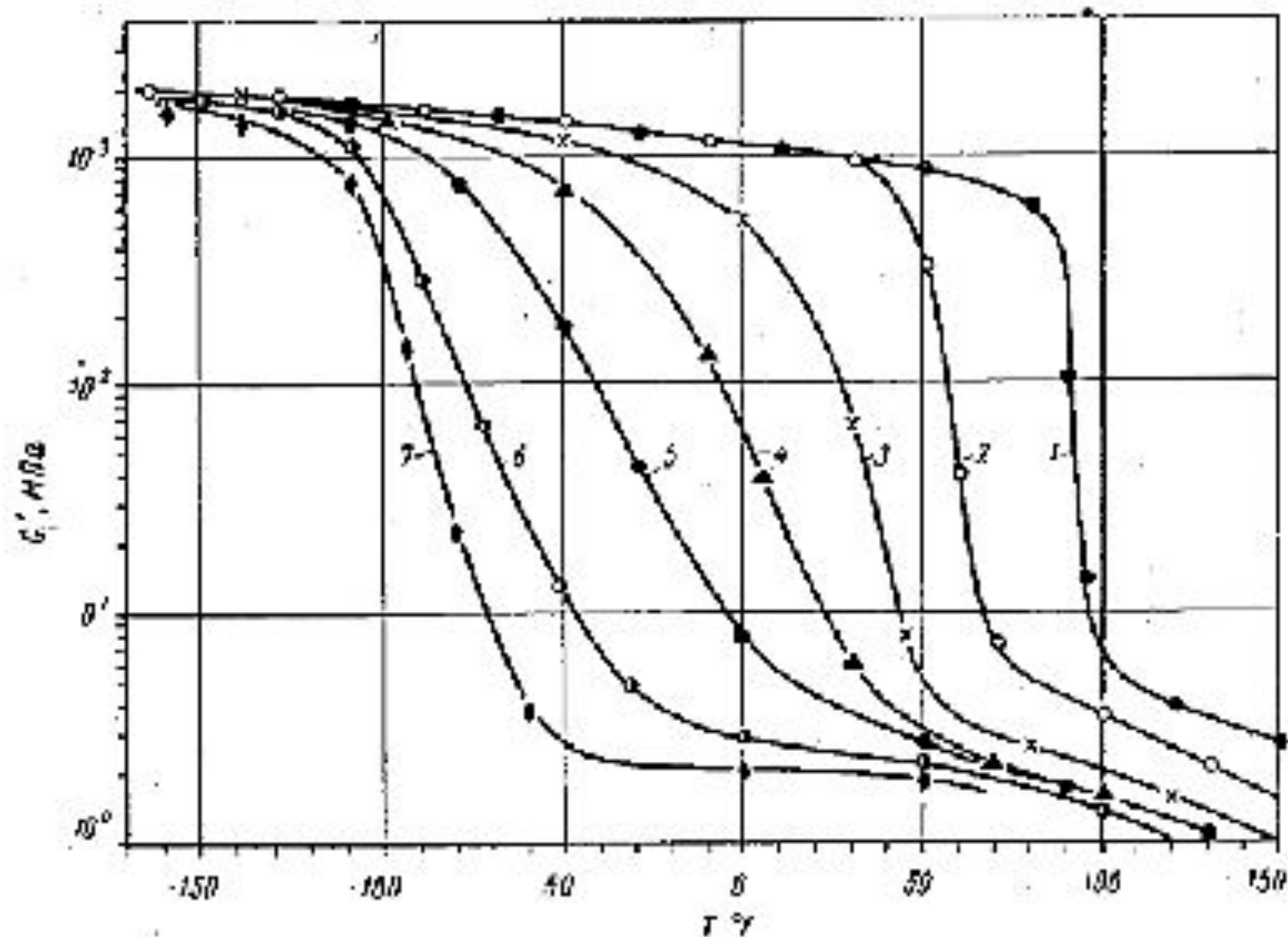
а — аморфный полимер; **б** — кристаллизующийся полимер со степенью кристалличности a_1 (2) и a_2 (3) при условии $a_1 > a_2$.

Эффективность пластификации полимеров с сетчатой структурой (реактопластов, сшитых термопластов, вулканизатов) определяется параметрами их структуры.



При невысокой степени сшивания полимер способен удерживать большое количество пластификатора, и эффективность пластификации достаточно высока.

С увеличением степени сшивания уменьшается растворимость пластификатора в полимере, меньше подвижность сегментов на участках между узлами сшивки и эффект пластификации снижается



Зависимость модуля при сдвиге ПВХ + пластификатор (диэтилгексилсукцинат) от температуры

Содержание Пл., масс. %:

1 - 0, 2 - 9, 3 - 21, 4 - 25, 5 - 29, 6 - 48, 7 - 60.

Пластифицированные полимерные материалы выпускаются промышленностью **в виде пластизолой и пластикатов.**

Пластизолы представляют собой *концентрированные дисперсии* полимеров в пластификаторах.

ИЗДЕЛИЯ из ПВХ-пластизолой



катетеры



игрушки



шланги



покрытие
металлочерепицы

Пластикаты — термопластичные полимерные материалы, полученные *при смешении полимера с пластификатором.*

ИЗДЕЛИЯ из ПВХ-пластикатов



Шланги
армированные



Листы и
пленки



Линолеум



Листы из
вспененного ПВХ

Условия, которым должен соответствовать пластификатор:

- а) термодинамическая совместимость с полимером, обеспечивающая образование истинного раствора пластификатора в полимере;*
- б) пластификатор не должен быть летучим;*
- в) отсутствие выпотевания пластификатора из полимерной матрицы;*
- г) нетоксичность пластификатора*
- д) пластификатор должен быть химически стойким*
- е) температура разложения пластификатора должна быть выше температуры переработки полимера.*

Кроме указанных требований **иногда** при введении пластификатора **необходимо обеспечить:**

- достаточно высокий уровень механических свойств;
- понизить горючесть;
- улучшить диэлектрические свойства материала;
- снизить стоимость материала

- **3.5.1 Виды пластификаторов:** известно более 100 промышленных пластификаторов, 80 % которых используются для пластификации ПВХ (без учета каучуков); пластифицируют ацетилцеллюлозу, нитроцеллюлозу, полиуретаны, полистирол, ФФС и др. полимеры.
- **Пластификаторами являются:**
 - **сложные эфиры ароматических кислот** (фталевой: (диоктилфталат, дибутилфталат) – **совместимость в широком интервале концентраций ПЛ**;
 - сложные эфиры алифатических кислот** (себацинаты, адипинаты: азелаинаты, стеараты) – **сохранение или повышение морозостойкости**;
 - **эфиры фосфорной кислоты** (трикрезилфосфат, трибутилфосфат) – **снижение горючести**;
 - **полимеры с меньшей вязкостью, чем пластифицируемый полимер** (хлорсульфированный полиэтилен для каучуков);
 - **олигомеры** (олигоэфиры с $MM \approx 2000$);
 - **нефтяные масла** («зеленое масло»);
 - **другие виды органических веществ** (сульфамиды для ПА) и **модифицированные традиционные пластификаторы.**

3.5.2 СОВМЕСТИМОСТЬ ПЛАСТИФИКАТОРОВ С ПОЛИМЕРАМИ

Оценка совместимости базируется на 2-м законе термодинамики.

Изобарно-изотермический потенциал G – мера термодинамической совместимости.

Истинный раствор – только при уменьшении G .

Условия совместимости : $\Delta H < 0$, $T^*\Delta S > 0$ или

$$\Delta H > 0, \text{ но } |\Delta H| < T^*\Delta S$$

Знак и абсолютная величина ΔG – степень совместимости, величины ΔH и ΔS – вклад энергетического и энтропийного факторов в процесс.

Термодинамическое сродство компонентов можно оценивать по кинетике набухания полимера в пластификаторе, определять параметр растворимости и строить диаграммы фазового состояния.

Т.д. совместимые

ПОЛИМЕР
+
ЖИДКИЙ
НИЗКОМОЛ. Пл

смешение



набухание полимера
при $T < T_{\text{растворения}}$



масса и объем образца,
изменяется структура

при $T < T_c$ резко
 $\Delta m = f(\text{средства, температуры})$

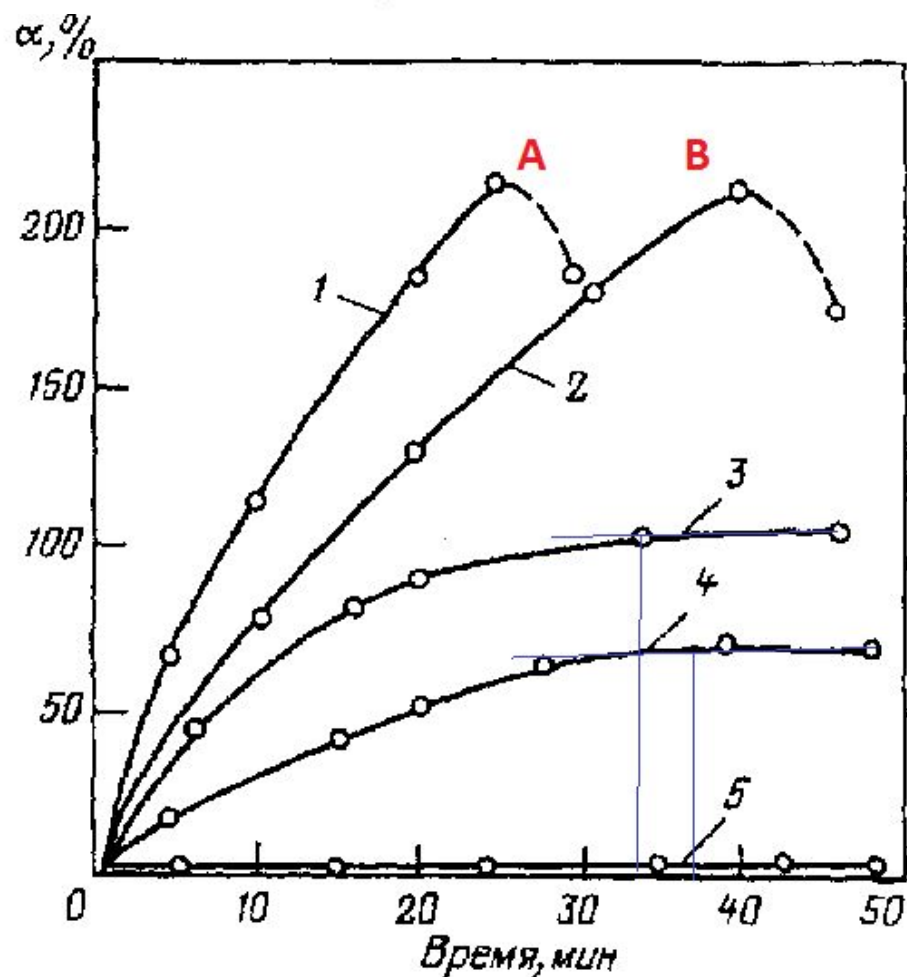


растворение полимера
при $T > T_{\text{растворения}}$



масса и объем образца,

Кинетика набухания ПВХ в пластификаторах при 140 С



1 - ДБФ (9,4), 2- ДОФ (9,81)
3- ДОА (8,9), 4 - ДОС (8,7), 5-ПЭС-5 (7,2)
- - - - - — растворение ПВХ в Пл.

Параметр растворимости δ .

$$\delta = \sqrt{E_k/V} \text{ (Дж/см}^3\text{)}^{0,5},$$

Согласно теории Гильдебрандта, теплота смешения $\Delta H_{\text{см}}$ пропорциональна $(\delta_1 - \delta_2)^2$:

$$\Delta H_{\text{см}} = \varphi_1 \varphi_2 (\delta_1 - \delta_2)^2 V_{\text{см}},$$

где φ_1 , φ_2 и δ_1 , δ_2 — объемные доли и параметры растворимости пластификатора и полимера соответственно; $V_{\text{см}}$ — общий объем смеси.

Анализ этого уравнения показывает, что чем меньше разность $(\delta_1 - \delta_2)$, тем лучше совместимость компонентов.

Вещество	Параметр растворимости
<i>ПВХ</i>	9,7
диоктилфталат	8,91
дибутилфталат	9,4
диоктилсебацинат	8,7
<i>Ацетат целлюлозы</i>	10,9
диметилфталат	10,5
<i>Полиамиды</i>	13,6
<i>Производные сульфонамида</i>	11,0
<i>Акриловые полимеры</i>	9,2
дибутилфталат	9,4

Параметр взаимодействия. О совместимости пластификатора и полимера можно также судить по параметру их взаимодействия $\chi_{1,2}$, характеризующему энергию взаимодействия, отнесенную к одному молю пластификатора.

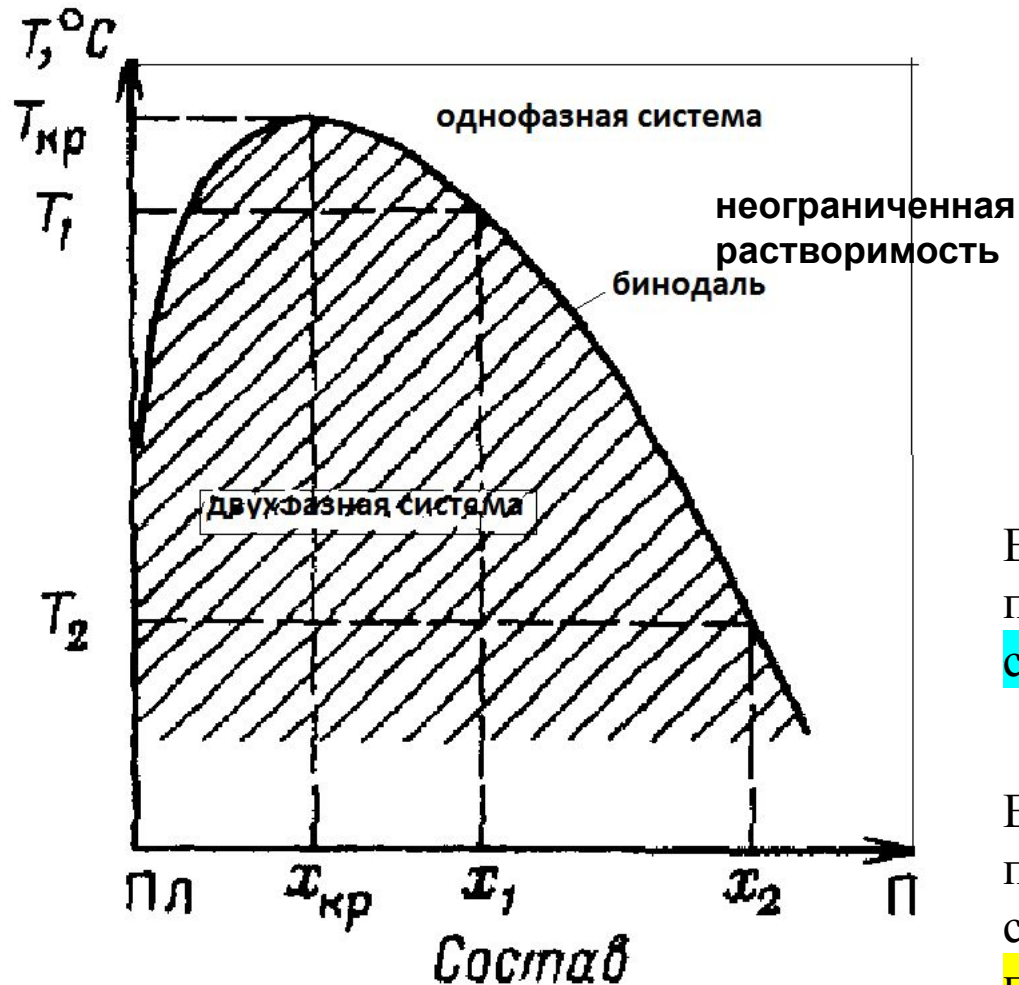
Значение $\chi_{1,2}$ при разных температурах можно рассчитать как

$$\chi_{1,2} = \frac{V_s}{RT}(\delta_1 - \delta_2),$$

где V_s — мольный объем наименьшего повторяющегося звена полимера; δ_1 и δ_2 — параметры растворимости пластификатора и полимера соответственно.

При $\chi_{1,2} < 0,55$ пластификаторы совместимы ("хорошие", первичные) или частично совместимы с полимерами, а при $\chi_{1,2} > 0,55$ можно говорить о частичной совместимости или несовместимости пластификатора ("плохие", вторичные) с полимерами.

Диаграмма фазового состояния полимер — пластификатор.



При $T > T_{\text{кр}}$ – оба компонента совместимы при любом соотношении

Если $T_{\text{кр}} < T_{\text{экспл.}}$ – количество пластификатора не ограничено, система будет однофазной.

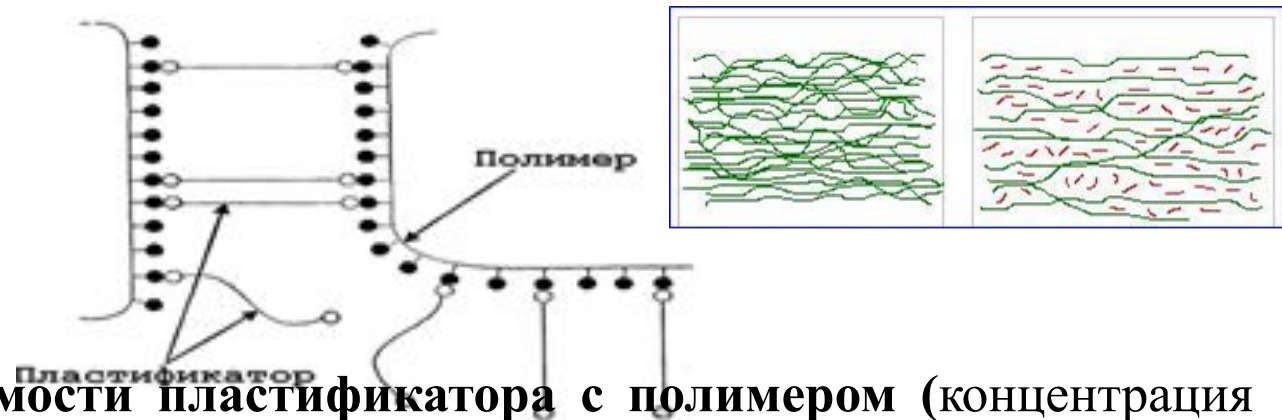
Если $T_{\text{кр}} > T_{\text{экспл.}}$ – количество пластификатора надо соотносить с $T_{\text{экспл.}}$, может быть выпотевание Пл при эксплуатации

Расслоение может быть: при охлаждении,
при кристаллизации,
при формировании сетчатой 3-х мерной структуры,

3.5.3 ВИДЫ

ПЛАСТИФИКАЦИИ

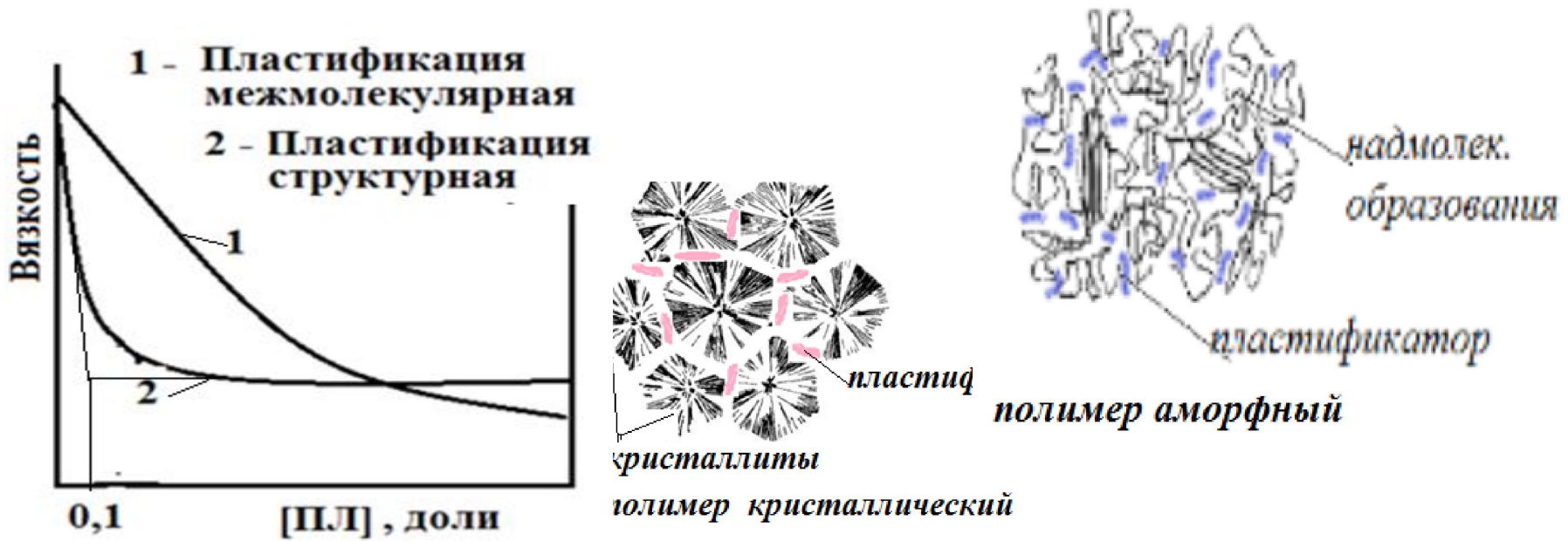
Пластификатор (ПЛ) с полимером может смешиваться в **неограниченном** (хорошо совмещается) и **ограниченном** (плохо совмещается) количествах. *Хорошо совместимый пластификатор распределяется в полимере на молекулярном уровне, образует истинный раствор, экранируются полярные группы полимера. Это межмолекулярная пластификация.*



Предел совместимости пластификатора с полимером (концентрация пластификатора в полимере) зависит от **термодинамического сродства** компонентов, режимов пластификации, метода переработки и условий эксплуатации.

Если **содержание ПЛ выше предела совместимости**, то *избыток пластификатора выделяется в виде капель в пластифицированном полимере при переработке, хранении и эксплуатации. Избыточное количество пластификатора в полимере выполняет роль смазки.*

Если молекулы пластификатора располагаются *на поверхности надмолекулярных образований*, между *полярными группами* макромолекул, то пластификация **межструктурная (структурная)**.



При структурной пластификации свойства полимера сильно изменяются при введении малого количества пластификатора. Такое поведение характерно для пластификаторов, имеющих очень ограниченное сродство к полимеру.

Временная пластификация - позволяет перерабатывать

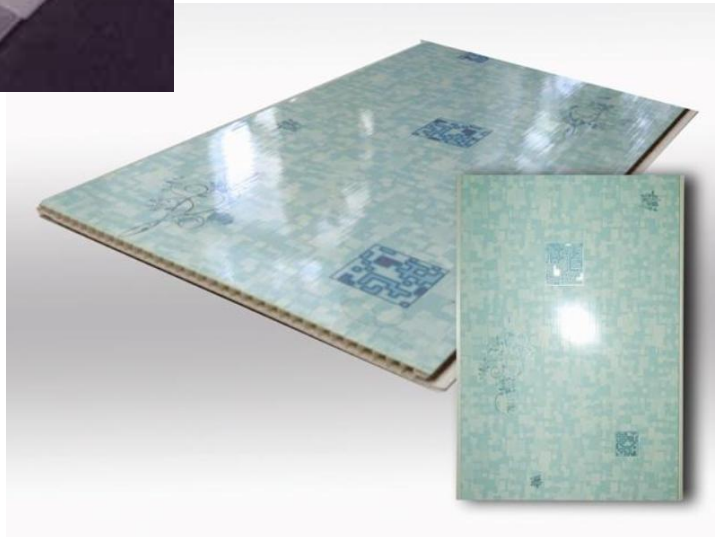
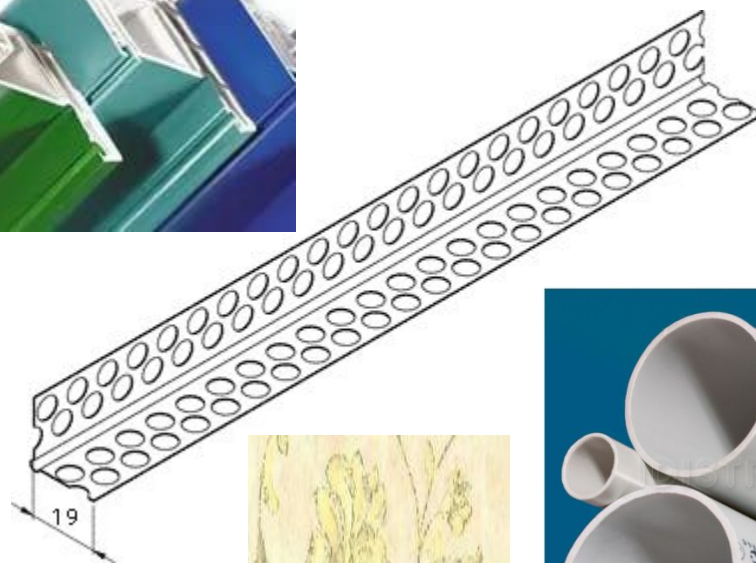
полимеры без снижения физико-механических характеристик готовых изделий.

При временной пластификации модификаторы

(реакционноспособные олигомеры, полимеры, твердые, плавкие при нагревании вещества) ***играют роль пластификаторов только на стадии переработки.***

При временной пластификации после формования и охлаждения в результате химических превращений, стеклования или кристаллизации пластификатора **в изделии образуется сетчатая или гетерогенная структура модифицированного полимера** с высоким уровнем физико-механических характеристик (прочность, модуль упругости, теплостойкость).

ИЗДЕЛИЯ ИЗ ЖЕСТКОГО ПВХ



Антипластификация – наблюдается при введении в полимеры, с релаксационным переходом ниже температуры стеклования, не более, чем 10 % пластификаторов совместимых с полимером.

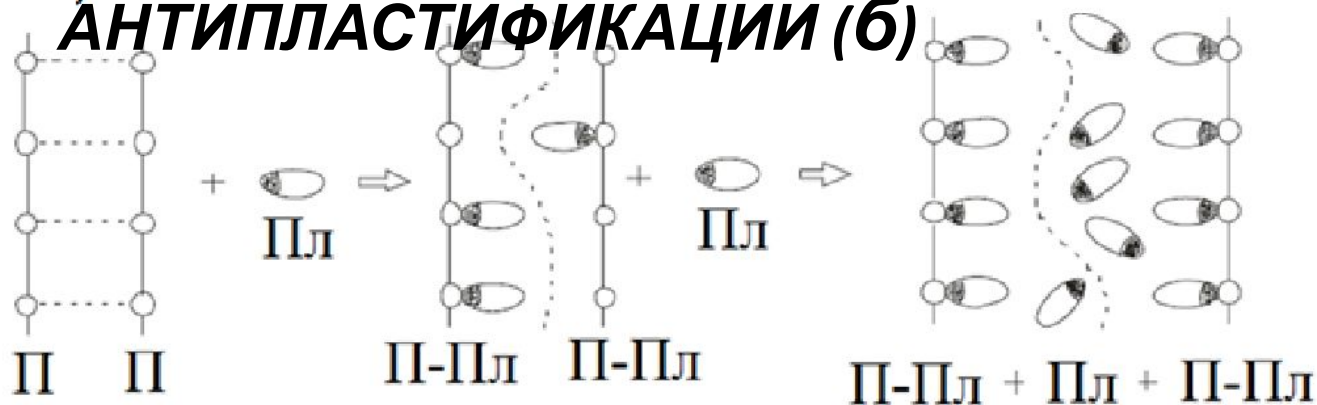
При антипластификации *растет модуль упругости, прочность и снижается деформация* полимера.

Причина: изменения структуры полимера и пластификатора, которые ведут к уменьшению свободного объема и ограничению молекулярной подвижности системы, но $T_{ст}$ снижается пропорционально концентрации пластификатора.

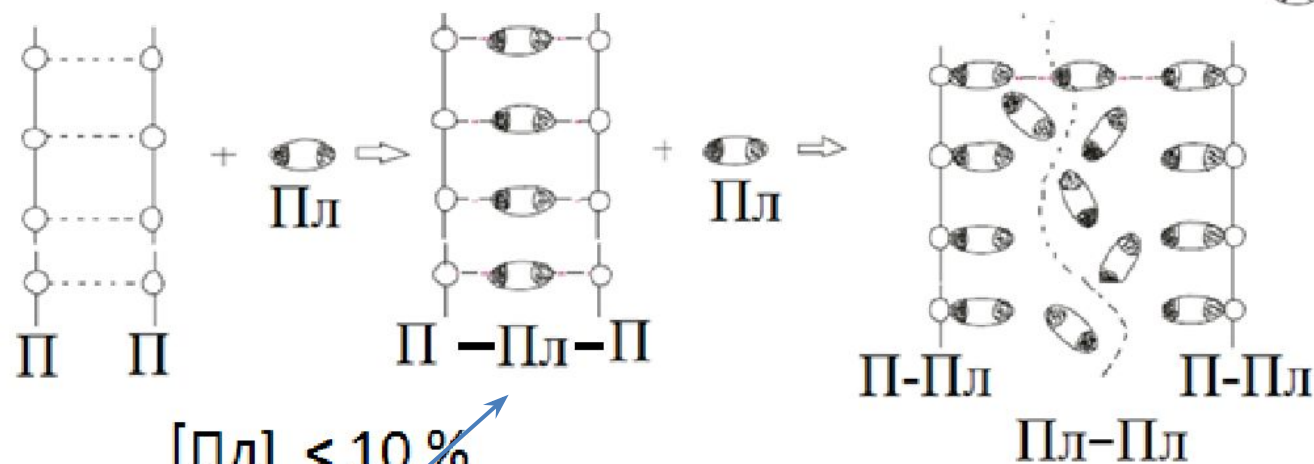
На практике с целью регулирования комплекса технологических и эксплуатационных свойств часто **используют смеси пластификаторов** различной природы и совместимости, т. е. различные виды пластификации одновременно.

СХЕМЫ ЭФФЕКТОВ ПЛАСТИФИКАЦИИ (а) и

а) ПЛАСТИФИКАЦИЯ АНТИПЛАСТИФИКАЦИИ (б)



б) АНТИПЛАСТИФИКАЦИЯ



- дифильная молекула Пл

- содержит равнонаправленные полярные группы

$[\text{Пл}] < 10\%$

трояной
сольватный

комплекс

$[\text{Пл}] \gg 10\%$

Для ПВХ наиболее эффективными антипластификаторами являются:

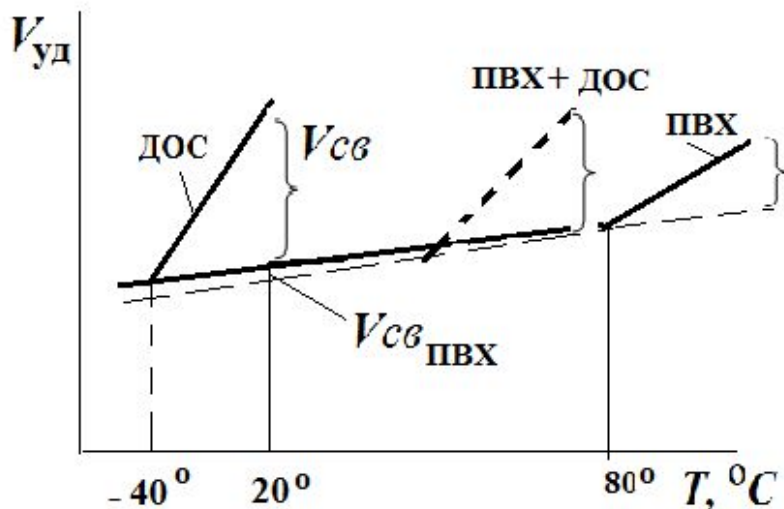
- хлорированные дифенилы,
 - терфенилы,
 - сульфоны и др.
-
- Введение их в ПВХ повышает прочность и модуль упругости на 30-40%.
 - Эти добавки хорошо совмещаются с ПВХ, содержат полярные атомы хлора, кислорода, азота, серы.

3.5.4 Механизмы пластификации

Два механизма пластификации, две причины снижения $T_{ст}$:

1 – теория свободного объема и 2 – теория полярных взаимодействий

Движение частиц (модельных) возможно только при наличии в системе свободного объема.



$V_{св} \leq 2,5 \text{ об.}\%$



нет перемещения

$V_{св} > 2,5 \text{ об.}\%$



есть перемещение

$T_{ст \text{ ПВХ}} = 80^\circ\text{C}$, а $T_{пл \text{ ДОС}} = \text{минус } 40^\circ\text{C}$.

Свободные объемы в этих веществах при данных температурах равны.

При нагревании $V_{св}$ растет, и при 20°C $V_{св \text{ ДОС}} \gg V_{св \text{ ПВХ}}$.

Введение ДОФ в ПВХ увеличивает свободный объем при $T < 80^\circ\text{C}$. ПВХ становится деформируемым даже ниже своей $T_{ст}$.

Полярный полимер

+

Полярный
пластификатор



Правило Журкова:

$$\Delta T_c = k_1 c / M = k_1 n,$$

*с, М - концентрация и ММ Пл;
k - коэффициент, не зависит
от природы Пл.*

Механизм: сольватация полярных групп полимера полярными группами Пл.

Теория свободного объема:

Чем > объем ПЛ добавлен к полимеру, тем больше $V_{св}$ материала и ниже его

$T_{ст}$. Присутствует эффект разбавления.

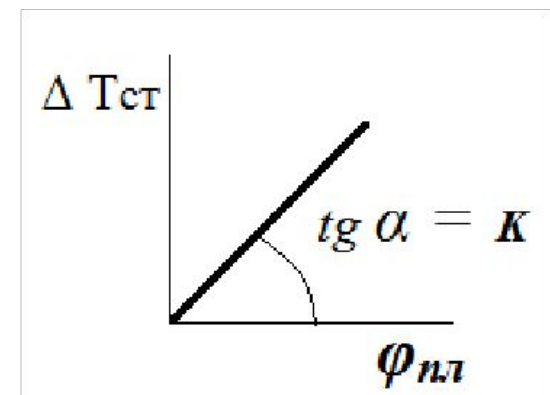
Поэтому
$$T_{ст} = \frac{\alpha_n \varphi_n (T_{ст})_n + \alpha_{пл} \varphi_{пл} (T_{ст})_{пл}}{\alpha_n \varphi_n + \alpha_{пл} \varphi_{пл}} .$$

В системе **неполярный полимер + неполярный** пластификатор изменение $T_{ст}$ ($\Delta T_{ст}$) соответствует *правилу Каргина-Малинского*:

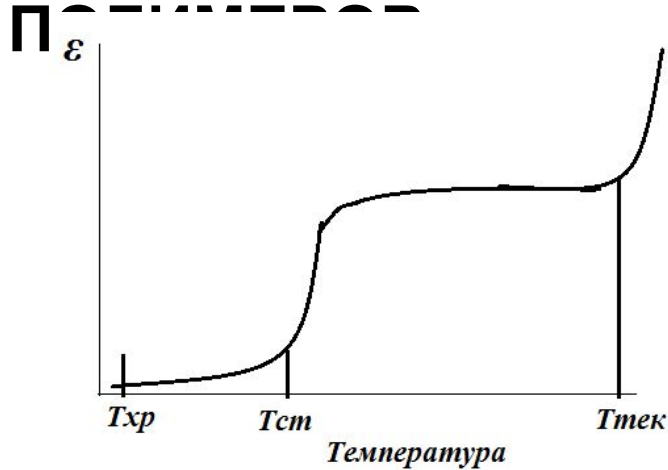
$$\Delta T_{ст} = K * \varphi_{пл},$$

где $\varphi_{пл}$ – объемная доля ПЛ,

K – коэффициент, практически не зависит от природы пластификатора ПЛ.



3.5.5 ВЛИЯНИЕ ПЛАСТИФИКАТОРОВ НА СВОЙСТВА



$T_{ст}$ пластиков $> 20^\circ\text{C}$

$T_{ст}$ каучука и эластомеров $< 20^\circ\text{C}$

*Переработка пластиков в расплаве
при $T 150 \div 350^\circ\text{C}$,*

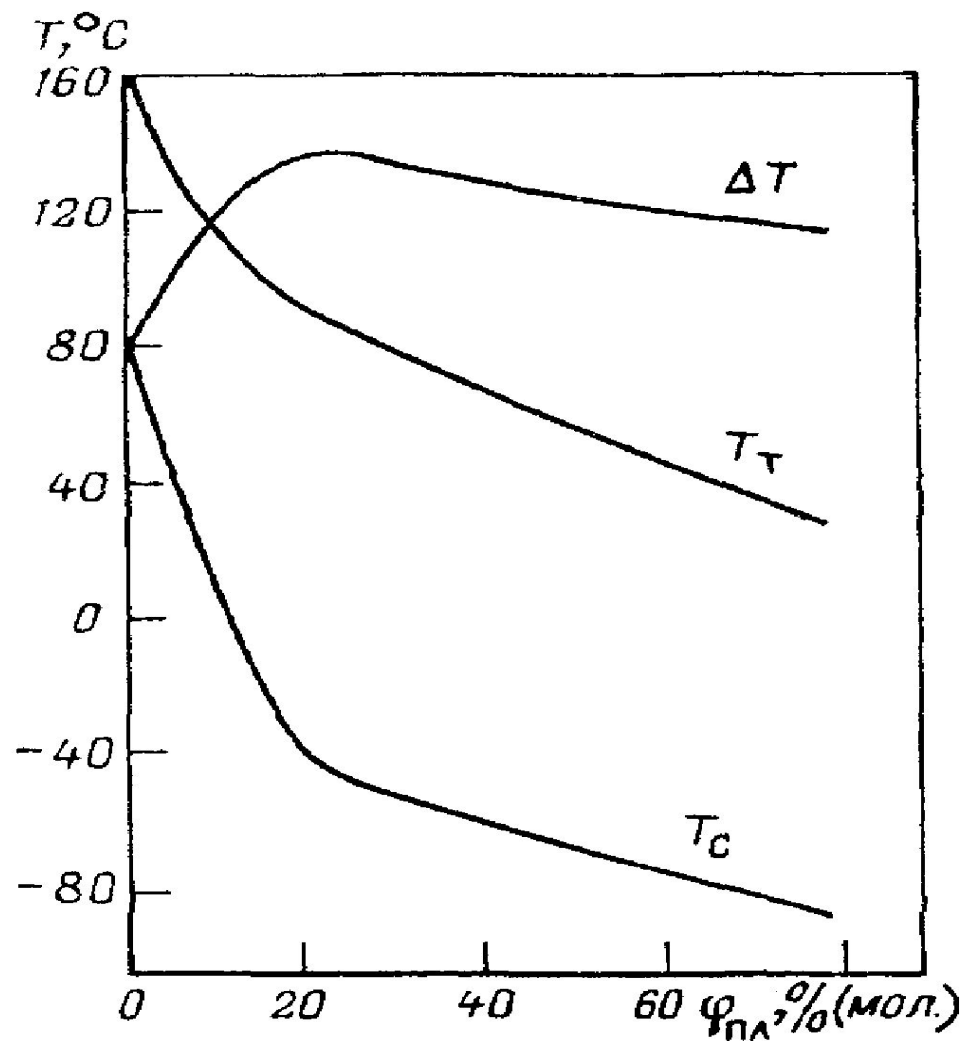
*В высокоэластическом состоянии
при*

$T 120 \div 170^\circ\text{C}$

Влияние пластификаторов на температуры переходов ($T_{ст}$, $T_{тек}$, $T_{хр}$)

Связь снижения $T_{ст}$ с природой и концентрацией ПЛ позволяет выяснить механизм пластификации и возможные области применения пластифицированного полимера.

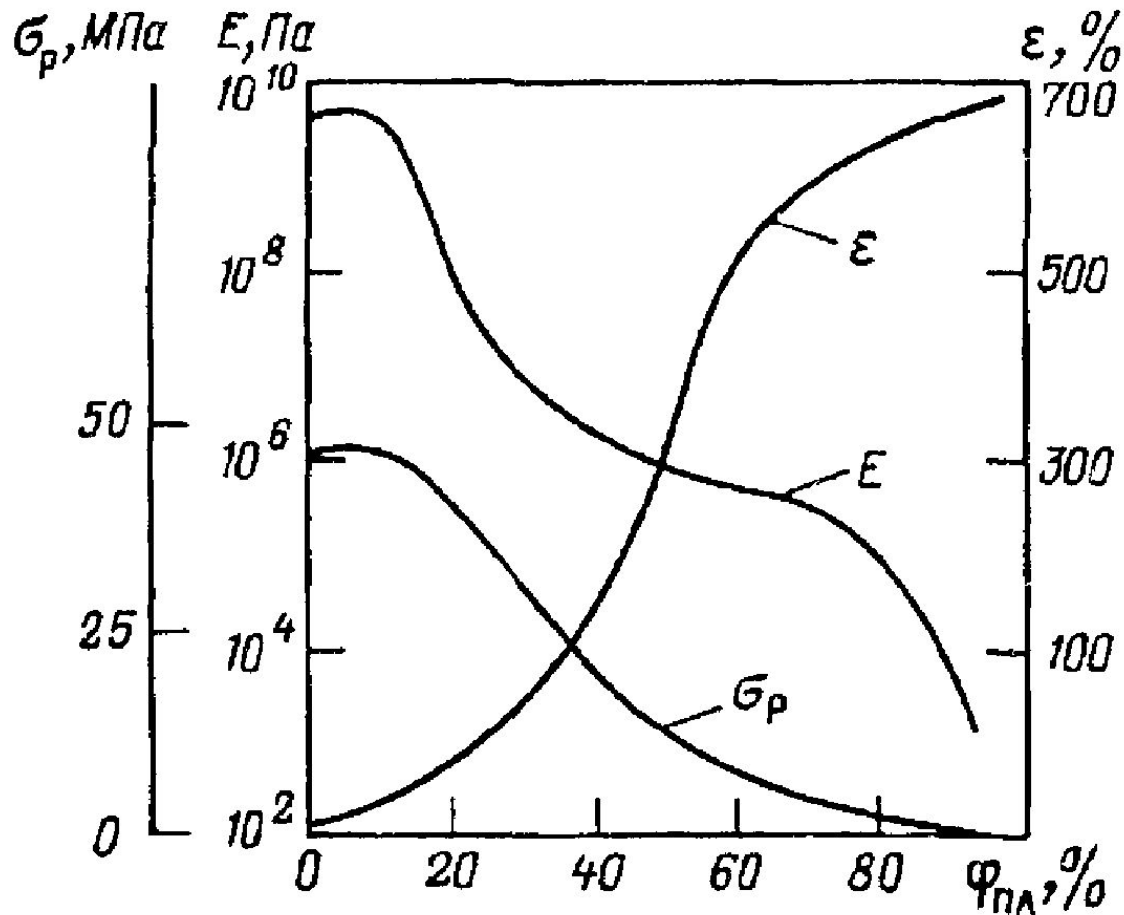
Зависимость температуры текучести $T_{тек}$, стеклования $T_{ст}$ и их разности ΔT от содержания эфира глицерина и масляной кислоты в ПВХ



T_{тек} → T_{ст}

Влияние пластификатора на физико-механические свойства полимерного материала

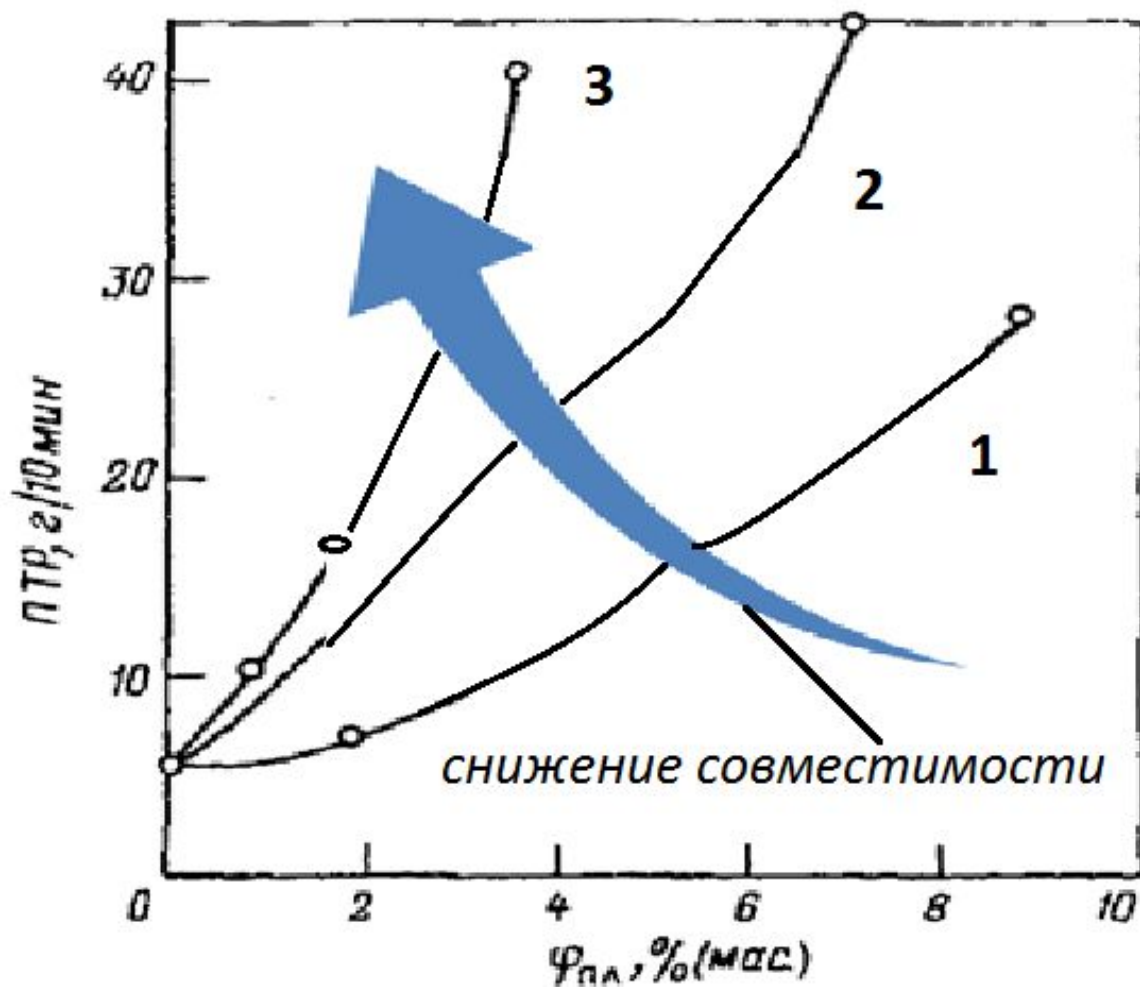
ПВХ + диоктилфталат



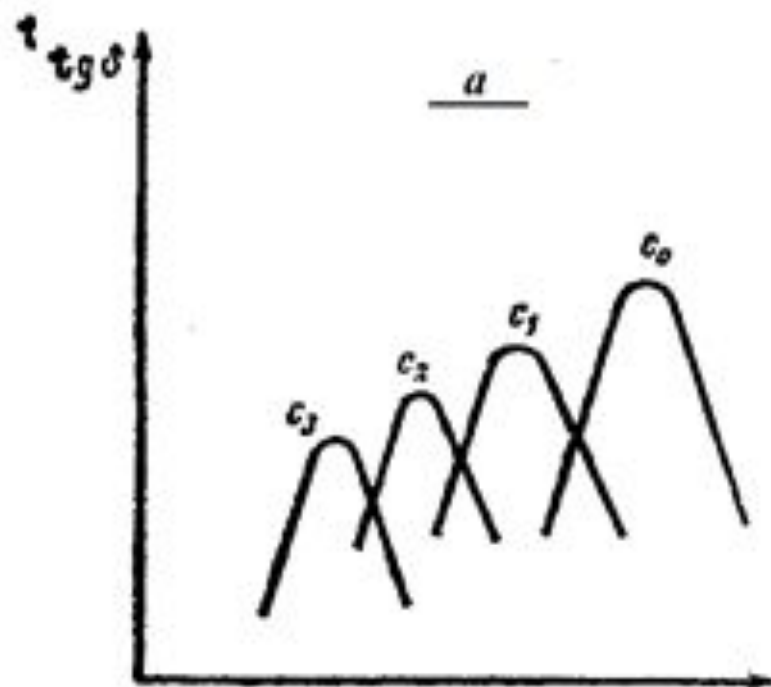
$\sigma, E, \epsilon, \dots = f(\text{совместности, содерж. Пл.})$

Зависимость текучести (ПТР) от содержания и типа пластификатора для ПВХ + пластификатор

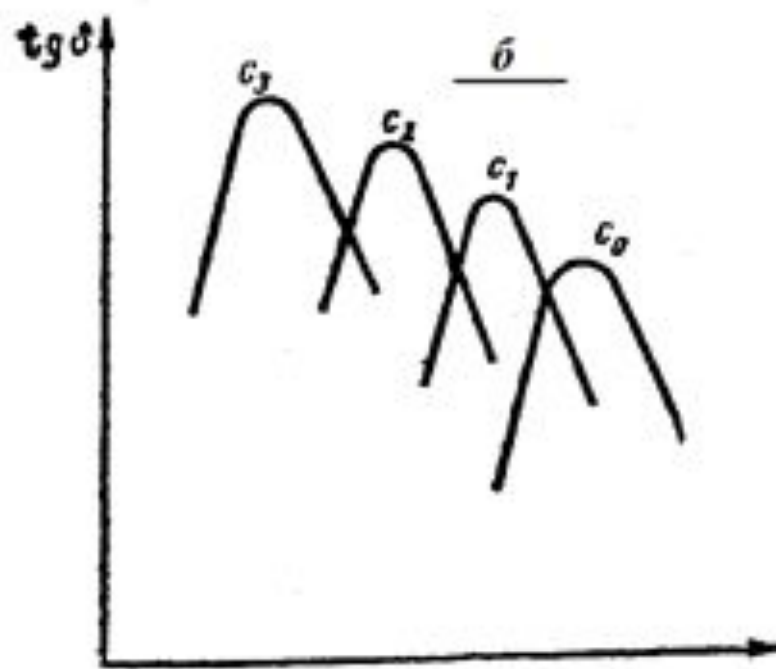
$T = 200^{\circ}\text{C}$



- 1 – ПВХ+ДОФ
- 2 – ПВХ+ДОС
- 3 – ПВХ + ПЭС-5



Температура



Температура

Влияние неполярного (а) и полярного (б) пластификаторов на $\text{tg } \delta$ при внутримолекулярной пластификации
 $(C_3 > C_2 > C_1 > C_0)$