

УДК 541.64:532.77

**ВЛИЯНИЕ СТРОЕНИЯ ПЛАСТИФИКАТОРОВ ИЗ КЛАССА
ФОСФАТОВ НА ИХ ЭФФЕКТИВНОСТЬ И СОВМЕСТИМОСТЬ
С ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ***Разинская И. Н., Извозчикова В. А., Штаркман Б. П.,
Адамоса Л. В., Лирова Б. И., Тагер А. А.*

Исследована пластификация ПММА галогенсодержащими фосфатами. Изучено влияние строения молекул пластификаторов на их эффективность и совместимость с ПММА. В качестве параметров строения молекул выбраны размеры, полярность, гибкость и величина свободного объема. Зависимости совместимости и эффективности пластификаторов от параметров строения имеют сложный экстремальный характер. Построена обобщенная схема влияния параметров молекул фосфатов на их совместимость и эффективность.

Эффективность пластификатора и его совместимость с полимером, являются определяющими факторами в формировании свойств пластифицированных систем. Для одного и того же полимера они существенным образом зависят от химического строения молекул пластификатора. Это было отчетливо показано для ПС [1, 2] и ПВХ [3, 4].

Настоящая работа — обобщение результатов исследования эффективности фосфатных пластификаторов по отношению к ПММА и совместимости компонентов в таких системах. Благодаря высокому содержанию фосфора, как правило в сочетании с галогенами, такие пластификаторы представляют интерес прежде всего как весьма эффективные антипирены [5], снижающие пожароопасность материалов на основе ПММА. Совместимость ПММА с пластификатором определяет возможность получения прозрачного и устойчивого во времени материала. В качестве пластификаторов были взяты 15 эфиров фосфорной кислоты, перечисленные в таблице. Они отличались ММ, собственным объемом молекул, степенью полярности и коэффициентами упаковки. Там же приведены значения температур кипения и застывания, а также содержание фосфора и галогенов для всех изученных соединений.

Пластификаторы представляли собой бесцветные прозрачные жидкости, легко растворяющиеся в метилметакрилате ММА. Кислотное число для всех образцов было меньше $5 \cdot 10^{-4}$ кг КОН/кг. Способы их получения и схемы синтеза описаны в работе [6].

Пластифицированные образцы ПММА получали путем полимеризации ММА в смеси с указанным количеством пластификатора и 0,1% перекиси бензоила в качестве инициатора в стеклянных ампулах в две стадии: выдерживанием смеси при 50° (7–8 ч) и при 100° (1 ч). Количество остаточного мономера в образцах не превышало 0,5%.

О полярности пластификаторов судили по так называемому отношению полярности [7], т. е. по отношению числа неполярных групп a_p к числу полярных p_o в алкильных и арильных остатках эфиров фосфорных кислот. Чем больше это отношение, тем менее полярна молекула. Следует подчеркнуть, что такое определение степени полярности является сравнительной оценкой, применимой в ряду соединений одного класса, в данном случае фосфатов.

Размер молекул пластификаторов оценивали величиной их собственного объема

Характеристика эфиров фосфорной кислоты

Образец, №	Наименование	Температура кипения, °С (266,6 Па)	Температура застывания, °С	Содержание, вес. %		M	V _л · 10 ³ , мм ³	a _p / P ₀	k	V _E / V _T	ΔT _c , град./0,6. %	-Δg _x · 10 ⁻³ , Дж/кг	T _p
				фосфора	хлора + брома								
1	Дифенил-(2-этилгексил) фосфат	196 *	-60	8,5	-	362,0	340,0	-	0,54	0,46	1,80	-	128-136
2	Трис-(2-хлорэтил) фосфат	174-175	-56	10,8	37,3	285,5	136,6	2,0	0,41	0,59	2,40	1,7	82-112
3	Трис-(2-хлорпропил) фосфат	163-167	-35	9,5	32,5	327,5	186,0	3,0	0,44	0,56	1,75	-	106-120
4	Трис-(1,3-дихлоризопропил) фосфат	222-227	-5	7,2	49,4	431,0	163,6	1,5	0,34	0,66	1,52	-	125-142
5	2-Этилгексил-бис-(2-хлорпропил) фосфат	170-185	-53	8,5	19,6	363,0	277,0	7,0	0,51	0,49	2,17	3,3	135-148
6	2-Хлорпропил-бис-(2-этилгексил) фосфат	181-194	-58	8,1	8,9	398,5	367,0	19,0	0,55	0,45	1,91	2,0	114-142
7	Фенил-бис-(2-хлорэтил) фосфат	185-189	-40	10,3	23,7	290,0	185,0	2,5	0,50	0,50	2,72	-	100-110
8	Фенил-бис-(2-хлорпропил) фосфат	182-192	-30	9,4	21,7	327,0	218,0	3,5	0,51	0,49	2,14	-	130-152
9	Фенил-бис-(1,3-дихлоризопропил) фосфат	215-223	-25	7,8	35,9	396,0	203,0	1,7	0,44	0,56	2,14	5,7	136-155
10	Бромэтилбромпропилхлорпропилфосфат	180-195	-31	7,7	48,6	402,5	170,0	2,7	0,41	0,59	2,07	0,4	156-174
11	Бромпропилбромэтилхлорэтилфосфат	180-189	-42	7,9	50,3	388,5	153,0	2,3	0,40	0,60	2,27	0,5	152-174
12	Бис-(2-бромпропил) (2-хлорпропил) фосфат	171-178	-33	7,4	46,9	416,5	188,0	3,0	0,43	0,57	1,80	4,1	148-162
13	Бис-(2-бромэтил) (2-хлорэтил) фосфат	192-205	-44	8,2	52,2	374,5	136,6	2,0	0,39	0,61	1,97	1,1	122-138
14	2-Бромэтил-(1,3-дихлоризопропил) (1,3-бромхлоризопропил) фосфат	215-225	-19	6,6	56,5	471,5	155,0	1,6	0,35	0,65	1,64	-	152-176
15	2-Бромпропил-(1,3-дихлоризопропил)-(1,3-бромхлоризопропил) фосфат	204-215	-15	6,4	54,9	485,5	172,0	1,8	0,37	0,63	1,91	-	148-150

* При давлении 67 Па.

V_w , который рассчитывали как сумму инкрементов объемов атомов [8]. Значения инкрементов объемов некоторых атомов и атомных групп взяты из работы [9], длин связей и межмолекулярных радиусов из работы [10]. Коэффициенты упаковки молекул пластификаторов рассчитывали по методу, предложенному в работе [9], как отношение собственного объема молекул к мольному объему пластификатора при данной температуре, определенному экспериментально по плотности.

Об эффективности пластификаторов судили по понижению температуры стеклования T_g ПММА при добавлении к нему 1 об.% пластификатора δT_g и считали, что пластификатор тем более эффективен, чем сильнее понижается T_g , которую определяли термомеханическим методом на автоматическом приборе конструкции Тейтельбаума [11]. В случае образцов ПММА, содержащих 20 вес.% пластификаторов, δT_g находили расчетным путем; точность определения $T_g \pm 2,5^\circ$.

Термодинамическую совместимость оценивали по величине средней свободной энергии смещения Δg_x , которую определяли по методу, предложенному Тагер [1] и подробно описанному для подобных систем в работе [12].

Для сравнительной оценки взаимодействия ПММА с пластификаторами измеряли температуру растворения T_p 2·10⁻⁵ кг полимера в 1,8·10⁻⁴ кг пластификатора методом ДТА так, как это описано в работе [13].

Значения V_w , a_p/p_0 , δT_g , Δg_x и T_p приведены в таблице.

О межмолекулярном взаимодействии в системе ПММА – пластификатор судили по ИК-спектрам, снятым на спектрофотометре UR-20 с призмами LiF и NaCl, целевой программой 4, скоростью сканирования 160 см⁻¹/мин. Наличие взаимодействий оценивали по изменению положения полос поглощения в смесях по сравнению с их положением в спектрах индивидуальных компонентов.

На рис. 1 представлена зависимость δT_g и T_p от молекулярной массы пластификаторов. Несмотря на существенный разброс точек, прослеживается явная тенденция увеличения T_p и уменьшения δT_g с ростом ММ пластификатора. Следовательно, в общем случае эффективность фосфатных пластификаторов по отношению к ПММА ухудшается по мере увеличения ММ пластификаторов. Однако на рис. 1 виден значительный разброс точек, свидетельствующий о влиянии на δT_g других факторов: размера, полярности и гибкости молекул пластификаторов, а также степени их упаковки, т. е. доли свободного объема в пластификаторе.

Мы попытались выяснить влияние всех этих факторов на эффективность пластификаторов (величину δT_g) и на совместимость их с ПММА. Для этой цели мы выбрали восемь эфиров фосфорной кислоты, имеющих близкие ММ (400±30). Из таблицы видно, что при этом собственные объемы их молекул могут различаться в ~3 раза (пластификаторы 6 и 13). Это наглядно показано на рис. 2.

Увеличение собственного объема молекулы в данном случае обусловлено увеличением размера углеводородного радикала, что, естественно, приводит к увеличению отношения a_p/p_0 (рис. 3, кривая 1).

Значения коэффициентов упаковки k молекул пластификаторов близки к значениям k низкомолекулярных жидкостей [14] и возрастают с увеличением собственного объема молекул (рис. 3, кривая 2). Это означает, что доля свободного объема, т. е. отношение свободного объема V_E к мольному объему пластификатора при данной температуре V_T , рассчитанная по уравнению

$$V_E/V_T = 1 - k, \quad (1)$$

с увеличением V_w уменьшается (рис. 3, кривая 3). При достаточно больших значениях V_w рост k замедляется, а отношение a_p/p_0 , наоборот, резко возрастает.

Данные по зависимости V_E/V_T от размера молекулы пластификатора не согласуются с представлениями Канига [15], который ошибочно полагал, что с увеличением размера молекул пластификатора свободный объем должен возрастать. Увеличение размера молекул всегда вызывает уменьшение свободного объема, ибо межмолекулярные связи заменяются на химические.

Введение в молекулы фосфатов углеводородных радикалов приводит к

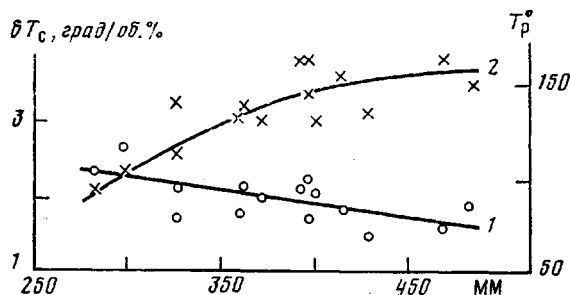


Рис. 1. Зависимость δT_c (1) и T_p (2) от ММ фосфатов

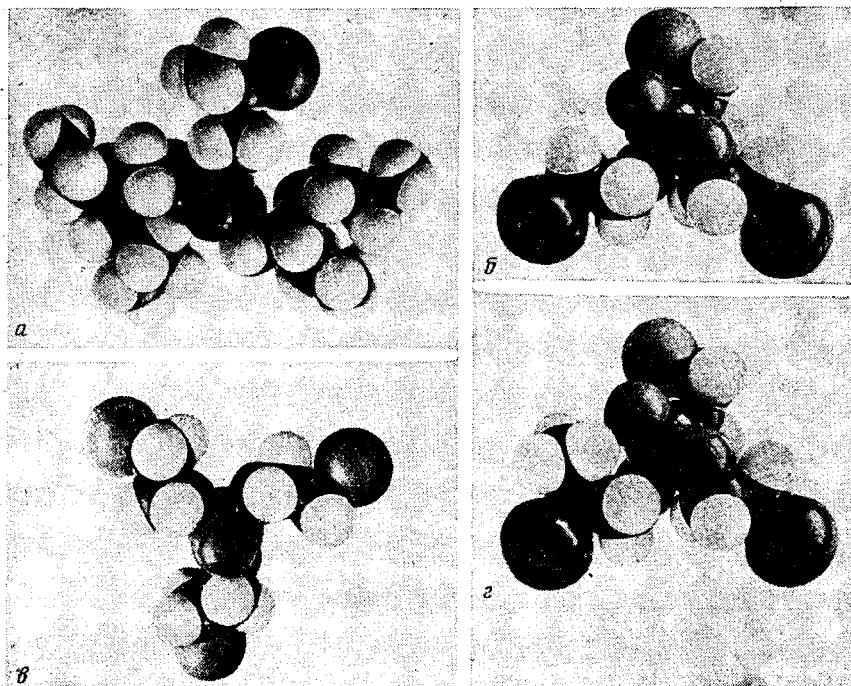


Рис. 2. Модели молекул 2-хлорпропил-бис-(2-этилгексил)фосфата (а), бис-(2-бромэтил)-(2-хлорэтил)фосфата (б), трис-(2-хлорэтил)фосфата (в) и бромпропилбромэтилхлорэтилфосфата (г)

закономерному снижению их температур стеклования¹ (рис. 4), что, очевидно, связано с повышением внутренней подвижности, т. е. гибкости молекул пластификаторов².

Все эти факторы, как известно, должны оказывать влияние как на пластифицирующий эффект, так и на совместимость.

На рис. 5 представлены зависимости δT_c , Δg_x и T_p от V_w , a_p/p_o и k для пластификаторов близких ММ. Из рис. 5, а следует экстремальная зависимость δT_c от V_w . Аналогичная зависимость δT_c от величины алкильного радикала в молекулах фталатов показана для пластифициро-

¹ За температуру стеклования пластификаторов приняли температуру застывания (см. таблицу).

² Явное выпадение трех пластификаторов (образцы 2, 11, 13) из общей закономерности связано, по-видимому, с симметричной компактной упаковкой их молекул (см. рис. 2 и значения k в таблице).

ванного ПС [1, 2]. Экстремально изменяется T_c в ряду полиакрилатов и полиметакрилатов с увеличением размера алкильных заместителей [1]. Такая зависимость обусловлена проявлением противоположно действующих факторов. Так, увеличение размера молекул пластификатора и обусловленное этим уменьшение доли свободного объема (увеличение k) должно приводить к росту T_c , т. е. к уменьшению δT_c . Уменьшение полярности и возрастание гибкости молекул пластификаторов, наблюдающиеся при этом, способствует понижению T_c , т. е. увеличению δT_c . Второй фактор оказывает доминирующее влияние при сравнительно боль-

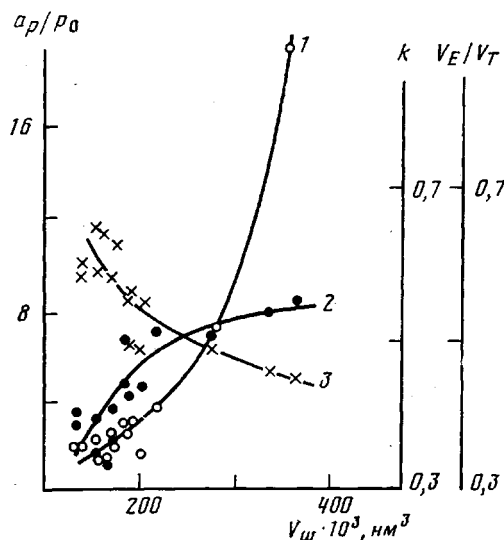


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость отношения полярности (1), коэффициента упаковки (2) и доли свободного объема (3) от собственного объема молекулы пластификатора

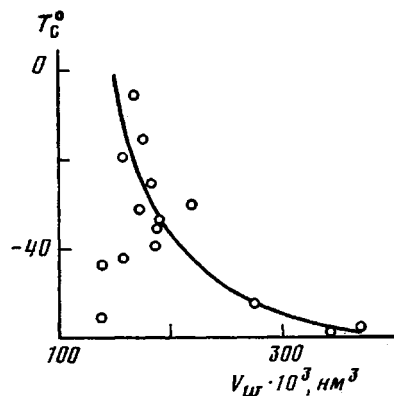


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость температур стеклования пластификаторов от объема их молекул

ших значениях V_w . Существенное влияние гибкости молекул фосфатов на их эффективность иллюстрирует рис. 6: чем ниже T_c пластификатора, тем сильнее он снижает T_c ПММА. Это согласуется с выводами теории Гиббса — Ди Марцио. Зависимость эта тем более крутая, чем выше содержание пластификатора в системе.

Из рис. 5 видно, что T_p и Δg_x в зависимости от V_w , a_p/p_0 и k изменяются также экстремально. В области малых значений всех параметров по мере их роста T_p возрастает, а отрицательные значения Δg_x уменьшаются, т. е. ухудшается совместимость пластификаторов с ПММА. Дальнейшее возрастание всех параметров приводит к увеличению совместимости, которая при значительном увеличении V_w снова ухудшается.

Такой сложный характер зависимости Δg_x и T_p от V_w , a_p/p_0 и k обусловлен сложным влиянием по крайней мере трех факторов: энергии взаимодействия между полимером и пластификатором, гибкости и размеров молекул последнего.

О взаимодействии пластификаторов (образцы 5, 6, 9 и 11) с ПММА судили по изменению спектральных параметров валентных колебаний связей С=О, Р=О, С—Сl и С—Br. Полученные результаты свидетельствуют о наличии диполь-дипольных взаимодействий в системе ПММА — фосфаты, а также об образовании донорно-акцепторных химических связей с участием свободных орбиталей атомов Сl и Br пластификаторов и неподеленной электронной пары атома кислорода карбонильной группы полимера. Можно предположить возможность образования водородной связи между атомами Сl или Br и Н-группы СН полимера

[16]. Следовательно, взаимодействию фосфатных пластификаторов с ПММА благоприятствует присутствие в их молекулах полярных групп и атомов галогенов. Это должно приводить к отрицательному значению энтальпии смешения Δh_x . Присутствие в молекуле пластификатора углеводородных радикалов и увеличение их размеров, приводящее к возрастанию отношения a_p/p_0 , должно способствовать уменьшению абсолютных величин Δh_x и Δg_x .

Однако при достаточно больших размерах углеводородных радикалов Δg_x становится больше по абсолютной величине. Это связано с действием второго фактора — гибкости молекулы пластификатора. Увеличение гибкости должно приводить к возрастанию положительных значений

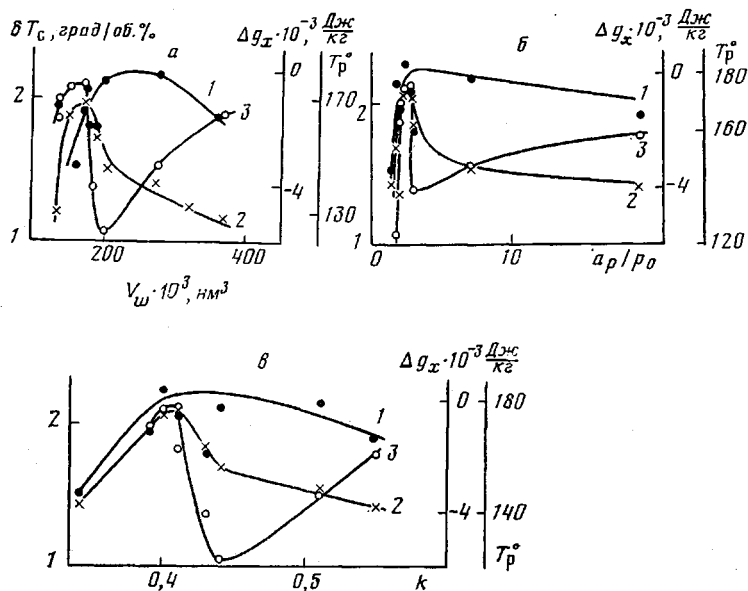


Рис. 5. Зависимости δT_c (1), T_g (2) и Δg_x (3) от собственного объема молекул фосфатов (а), отношения полярности (б), коэффициента упаковки (в)

комбинаториальной энтропии смешения. По-видимому, член $T\Delta S$ становится по абсолютной величине больше энтальпийного члена, и это способствует возрастанию абсолютных величин Δg_x , т. е. улучшению совместимости.

Это происходит также до определенных значений V_w и a_p/p_0 , начиная с которых абсолютные величины Δg_x снова уменьшаются. Здесь уже проявляется действие третьего фактора — самого размера молекул, увеличение которого всегда приводит к ухудшению совместимости компонентов. Для всех изученных систем Δg_x продолжает оставаться отрицательной величиной, т. е. компоненты совмещаются, T_g при этом практически не изменяется. Но термодинамика предсказывает ухудшение совместимости, и можно даже предсказать, что при значениях $V_w > 0,4$ нм³ энергия смешения Гиббса Δg_x станет положительной, т. е. пластификаторы не будут совмещаться с ПММА.

Таким образом, приведенный в статье материал неопровержимо свидетельствует о том, что пластифицирующее действие фосфатных пластификаторов по отношению к полярному полимеру ПММА, так же как и их совместимость, определяются размерами, полярностью, гибкостью молекул пластификаторов и величиной свободного объема. Следовательно, поведение таких систем не описывается уравнением Журкова. Как видно из рис. 7, при добавлении к ПММА различных пластифика-

торов в равных молярных концентрациях ($n=0,1$) величина $\Delta T_c = T_c^{\text{пол}} - T_c^{\text{пл.пол}}$ изменяется от 30 до 78°.

Если оставаться на точке зрения Журкова и считать, что механизм действия полярных растворителей (пластификаторов) в полярном полимере сводится к блокированию отдельных участков полимерной цепи молекулами растворителя за счет образования сорбционных молекулярных соединений, то отклонение от правила молярных концентраций может свидетельствовать об усложнении характера взаимодействия за счет существования не одной, а нескольких полярных групп в молекуле пластификатора. При этом увеличение объема молекулы приводит, как

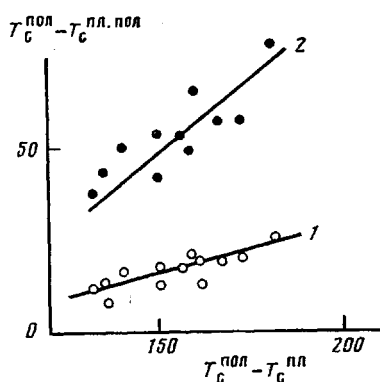


Рис. 6

Рис. 6. Зависимость снижения T_c пластифицированного ПММА, содержащего 10 (1) и 30 вес. % (2) пластификатора, от разности температур стеклования полимера и пластификатора, ($T_c^{\text{пол}}$ — температура стеклования ПММА; $T_c^{\text{пл}}$ — пластификатора, $T_c^{\text{пл.пол}}$ — пластифицированного ПММА)

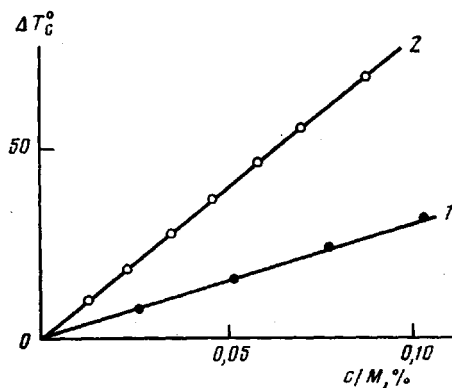


Рис. 7

Рис. 7. Зависимость ΔT_c от концентрации диметилфталата (1) и 2-этилгексил-бис-(2-хлорпропил)фосфата (2)

правило, к увеличению ее собственной внутренней подвижности и создает возможность блокирования одной молекулой пластификатора двух-трех полярных групп ПММА. Это было показано нами прямым расчетом с использованием данных работы [17], из которой следует, что для монофункциональных растворителей механизм пластификации ПММА укладывается в рамки правила молярных концентраций со значением тангенса угла наклона прямой, равным 230 (рис. 7, кривая 1).

Так в соответствии с существующими представлениями, размер, форма, полярность, плотность упаковки, собственная гибкость молекул фосфатных галогенизированных пластификаторов оказывают существенное влияние на их эффективность и совместимость с ПММА. Однако в настоящее время отсутствует количественная связь между этими параметрами. В связи с этим нам представляется полезным при выборе оптимального типа пластификатора для создания материала с заданным комплексом свойств воспользоваться построением обобщенных схем подобно тому, как это сделано в работе [18] и подробно прокомментировано в работе [4].

На рис. 8 показана схема влияния параметров молекул фосфатов на их совместимость и эффективность относительно ПММА; в качестве таких параметров мы выбрали полярность, объем молекул, коэффициент упаковки и молекулярную массу. Следует, однако, помнить, что эти параметры, как было указано выше, не независимы, а изменяются с изменением других; тем не менее на основании этой схемы можно сфор-

мулировать основные требования к строению молекул фосфатных пластификаторов, задаваясь свойствами пластифицированного ПММА.

Прежде всего система полимер — пластификатор должна быть максимально совместима, чтобы обеспечить устойчивость материала во времени. Следовательно, в любом случае необходимо выбирать пластификатор с максимальной совместимостью (минимально возможным T_p или Δg_x). А это обеспечивается энергетическим взаимодействием молекул пластификаторов с ПММА и гибкостью первых.

Далее, если стоит задача получения материала с максимально возможно высокой T_c , то следует выбрать пластификатор наименее эффективный (с минимальным δT_c). Это должен быть наиболее полярный пластификатор с минимальным собственным объемом и максимальным коэффициентом упаковки.

Если же, наоборот, следует получить более мягкий материал с наиболее низкой T_c (максимальное δT_c), надо выбрать пластификатор наиболее эффективный. Это должен быть фосфат с более низкой молекулярной массой, средней полярности, с молекулами средних размеров. При этом следует помнить, что фосфаты интересны прежде всего как антипирены. Поэтому необходимо

отдать предпочтение соединениям, наиболее обогащенным фосфатом, галогенами и содержащими бром. Например, из числа изученных нами пластификаторов в первом случае следует выбрать *бис*-(2-бромпропил) (2-хлорпропил) фосфат или *бис*-(2-бромэтил) (2-хлорэтил) фосфат.

Во втором случае для получения более мягкого материала наиболее пригодны *трис*-(2-хлорэтил) фосфат и *фенил-бис*-(2-хлорэтил) фосфат. Бромсодержащие фосфаты оказались непригодными для создания мягкого материала.

Построение подобных схем, учитывающих влияние характеристик молекул пластификаторов на основные физико-химические свойства пластифицированных композиций, может оказаться весьма полезным для формулирования требований и выбора пластификатора при разработке новых материалов с заданным уровнем свойств. При этом следует исходить прежде всего из оценки эффективности пластификатора и его совместимости с полимером, так как именно эти факторы определяют основные свойства пластифицированных композиций.

ЛИТЕРАТУРА

1. Тагер А. А. Физикохимия полимеров. 3-е изд. перераб. и доп. М.: Химия, 1978, с. 466.
2. Тагер А. А., Сугорова А. И. Высокомолек. соед., 1966, т. 8, № 10, с. 1698.
3. Воскресенский В. А., Орлова Е. М., Абрамова Е. И., Прохорова Н. С. Успехи химии, 1971, т. 40, вып. 1, № 1, с. 142.
4. Штаркман Б. П. Пластификация поливинилхлорида. М.: Химия, 1975, с. 248.
5. Разинская И. Н., Агеева В. А., Ермилина Н. И., Рубцова И. К., Штаркман Б. П. Пласт. массы, 1971, № 1, с. 27.
6. Рубцова И. К., Кирилович В. И., Шнер С. М., Ермилина Н. И., Хренова Л. В., Бочарова Л. П., Афонина В. С., Образцова И. А., Михайлова З. В., Быкова Л. В., Маркогич В. Э. Пласт. массы, 1973, № 4, с. 44.
7. Van Veersen G. J., Meulenbergh A. J. Kunststoffe, 1966, В. 56, № 1, S. 23.

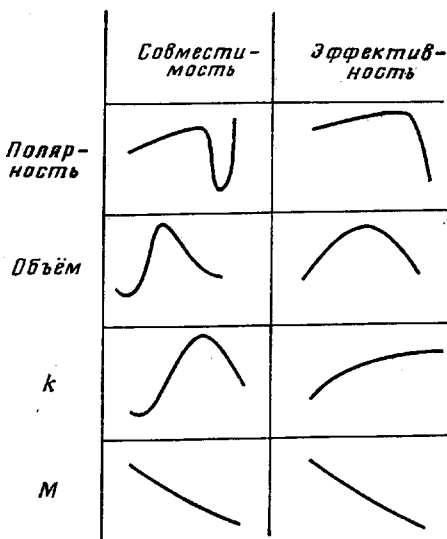


Рис. 8. Схема влияния параметров молекул пластификаторов из класса фосфатов на их совместимость и эффективность относительно ПММА

8. *Китайгородский А. И.* Органическая кристаллохимия. М.: Изд-во АН СССР, 1955, с. 558.
9. *Аскадский А. А.* Деформация полимеров. М.: Химия, 1963, с. 39.
10. *Реутов О. А.* Теоретические основы органической химии. М.: Изд-во МГУ, 1964, с. 675.
11. *Тейгельбаум Б. Я.* Термомеханический анализ полимеров. М.: Наука, 1979, с. 234.
12. *Адамова Л. В., Агеева В. А., Разинская И. Н., Тагер А. А., Штarkман Б. П.* Коллоидн. ж., 1977, т. 39, № 5, с. 926.
13. *Козенко С. М., Теплов Б. Ф., Овчинников Ю. В.* Пласт. массы, 1974, № 4, с. 77.
14. *Аскадский А. А., Колмакова Л. К., Тагер А. А., Слонимский Г. Л., Коршак В. В.* Высокомолек. соед. А, 1977, т. 19, № 5, с. 1004.
15. *Kanig G.* Kolloid-Z. and Z. für Polymere, 1963, V. 190, № 1, S. 1.
16. *Шахпаронов М. К.* Введение в современную теорию растворов. М.: Высшая школа, 1976, с. 105.
17. *Журков С. Н.* Исследование механизма отвердевания полимеров.— В об.: Труды первой и второй конференции по высокомолек. соед. М.: Изд-во АН СССР, 1945, с. 66.
18. *Boyer R. F. J.* Appl. Phys., 1949, v. 20, № 7, p. 540.

Научно-исследовательский институт
химии и технологии полимеров
им. В. А. Каргина

Уральский государственный
университет им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
23.VII.1980

**INFLUENCE OF THE STRUCTURE OF PHOSPHATE PLASTICIZERS
ON THEIR EFFICIENCY AND COMPATIBILITY
WITH POLYMETHYL METHACRYLATE**

*Razinskaya I. N., Izvoztchikova V. A., Shtarkman B. P.,
Adamova L. V., Litrova B. I., Tager A. A.*

S u m m a r y

The plasticization of PMMA by halogen-containing phosphates has been studied. The influence of the structure of plasticizers molecules on their efficiency and compatibility with PMMA was studied. As parameters of molecules structure the dimensions, polarity, flexibility and free volume value were choosen. The dependences of plasticizers compatibility and efficiency on the structure parameters have a complicated extremal character. The general scheme of the influence of parameters of phosphates molecules on their compatibility and efficiency is built.
