

УДК 678.01:53+678.743

ВНУТРИ- И МЕЖПАЧЕЧНАЯ ПЛАСТИФИКАЦИЯ
ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

*И. Н. Разинская, П. В. Козлов, Б. П. Штаркман,
Л. П. Игнатьева*

В настоящее время, когда представления о пачечной структуре полимеров [1] находят все более широкие экспериментальные подтверждения и когда становится ясным, что физические и механические свойства полимеров находятся в тесной связи с характером их надмолекулярных структур, механизм пластификации уже нельзя рассматривать в отрыве от структуры полимеров.

В работах одного из нас [2, 3] развиты представления о внутрипачечной и межпачечной пластификации. Отмечено, что тип пластификации определяется характером взаимодействия молекул пластификатора с активными группами полимерной цепи: если это взаимодействие выше межмолекулярных взаимодействий в полимере, молекулы пластификатора способны разрушить надмолекулярные структурные образования; при этом осуществляется внутрипачечная пластификация. Если же этот эффект слабее межмолекулярного взаимодействия в полимере, пластификатор не вызывает разрушения надмолекулярных структур, располагаясь между ними, и имеет место межпачечная пластификация. В первом случае температура стеклования (T_c) пластифицированной системы снижается пропорционально количеству введенного пластификатора, во втором — T_c не должна снижаться. На примере целлюлозы и поликарбонатов — жесткоцепных полимеров с большим разнообразием надмолекулярных структур было показано, что имеет место внутри- и межпачечная пластификация, а также сочетание этих двух крайних типов пластификации.

Представляло интерес проверить, имеют ли место оба типа пластификации для поливинилхлорида (ПВХ), который является аморфным полимером с относительно жесткой цепью и сравнительно упорядоченной структурой. По степени жесткости цепи ПВХ занимает промежуточное положение между поликарбонатами и каучукоподобным полизобутиленом [4]. Структурные особенности ПВХ изучены мало. Известно, что электронограммы пленок ПВХ имеют три довольно четких кольца, говорящих о наличии упорядоченных структур в полимере. Авторам работы [5] удалось электронномикроскопическим методом увидеть фибрillярные структуры пленок ПВХ, полученных из 0,5%-ного раствора чистого ПВХ в дихлорэтане. Так как характер надмолекулярных структур закладывается в процессе полимеризации, то представляло интерес сравнить эффект пластификации для ПВХ, полученного разными способами полимеризации.

С этой целью нами изучался ПВХ марки ПФ-4, полученный методом сусpenзионной полимеризации, и так называемый блочный ПВХ, полученный методом блочной полимеризации. Молекулярный вес, определенный по характеристической вязкости в растворе в циклогексаноне при 25° по формуле $[\eta] = 4,6198 M^{0.9}$, равнялся для ПФ-4 114 000, для блочного 125 000.

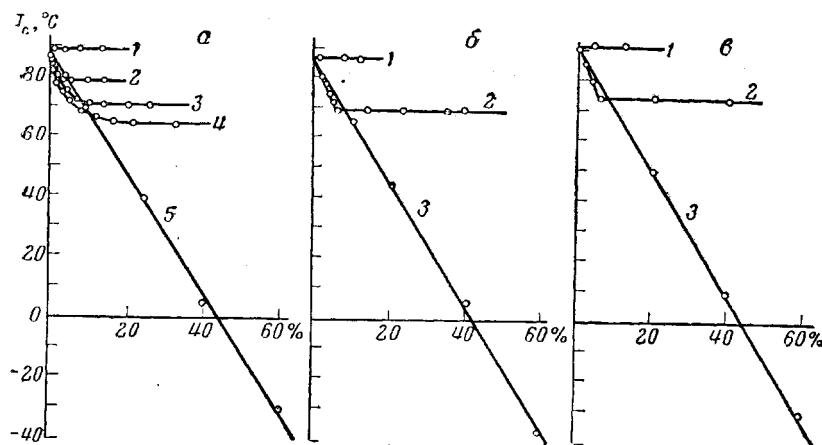
Известно, что исходные и осажденные из растворов полимеры отличаются по степени упорядоченности. Переосажденные из раствора в известной мере сохраняют мало упорядоченное состояние, характерное для растворов полимеров [6].

Интересно было проверить, скажется ли переосаждение на эффекте пластификации ПВХ. С этой целью нами проводились исследования на переосажденном блочном ПВХ. Переосаждение проводили насыщенным раствором метанола в гептане из 0,8%-ного раствора ПВХ в циклогексаноне; полученный полимер тщательно отмывали петролейным эфиром и сушили при 60° до постоянного веса.

В качестве пластификаторов нами исследовались следующие соединения: диоктилфталат (ДОФ), этилстеарат, бутилстеарат, касторовое масло и глицерин. В полимер пластификаторы вводили в растворе в этиловом спирте или гептане, которые не взаимодействуют с ПВХ. Таким способом добивались равномерного распределения пластификаторов в полимере. Спирт и гептан удаляли из смеси выпариванием на водяной бане. Готовность смеси определяли по исчезновению влажного пятна на фильтровальной бумаге под давлением. Исследования проводили термомеханическим методом. Образцы для испытания представляли собой блоки диаметром 10 мм и толщиной 4 мм, которые готовили из порошков прессованием при 130° и давлении 216 кГ/см². При ограниченной совместимости ПВХ с пластификаторами последние частично отжимали при прессовании, что контролировалось по изменению веса навески порошка и таблетки (всю разницу в весе относили к потере пластификатора).

Результаты эксперимента и обсуждение

На рисунке приведены зависимости T_c , определенные по точке изгиба на термомеханических кривых, от количества введенного в систему пластификатора для ПВХ марки ПФ-4, блочного и переосажденного из раствора блочного ПВХ. Как видно из рисунка, все исследованные пластификаторы разделились на 3 группы: 1) ДОФ, который снижает T_c пропорционально его количеству в системе и является согласно принятой терминологии внутрипачечным пластификатором, 2) глицерин и касторовое масло (для блочного ПВХ), которые не снижают T_c при введении их в полимер и являются межпачечными пластификаторами, 3) этил-, бутилстеараты и касторовое масло (для ПФ-4), которые до определенного предела снижают T_c , а затем T_c остается постоянной.



Зависимость температуры стеклования (T_c) от количества введенного в систему пластификатора: а — для ПВХ марки ПФ-4;

1 — глицерин, 2 — касторовое масло, 3 — бутилстеарат, 4 — этилстеарат, 5 — ДОФ
б — для ПВХ, полученного блочной полимеризацией:

1 — глицерин, касторовое масло, 2 — этилстеарат, 3 — ДОФ

в — для переосажденного блочного ПВХ:

1 — касторовое масло, 2 — этилстеарат, 3 — ДОФ. По оси абсцисс — % пластификатора

Таким образом, последняя группа пластификаторов является промежуточной по своему взаимодействию с ПВХ, поскольку в этом случае наблюдаются одновременно в разных соотношениях оба типа пластификации.

Эффекты пластификации ПВХ марки ПФ-4 и блочного количественно различны. У блочного ПВХ касторовое масло не снижает T_c (рисунок, б),

в то время как у ПФ-4 при введении в полимер касторового масла до 4% T_c падает на 10° по сравнению с исходной (рисунок, а).

Этилстеарат снижает T_c и у блочного ПВХ и у ПФ-4, но характер зависимости и предельное значение T_c для двух марок ПВХ — разные.

У блочного ПВХ введение в систему этилстеарата до 6% пропорционально снижает T_c с 86° у чистого полимера до 68° . Дальнейшее увеличение количества этилстеарата в системе не изменяет T_c .

У ПФ-4 зависимость T_c от количества вводимого в систему этилстеарата не имеет прямолинейного характера: до 3% T_c падает резко, а затем медленнее продолжает уменьшаться вплоть до 16% этилстеарата, причем T_c снижается с 89° у исходного полимера до 65° .

Таким образом, максимальное снижение T_c у блочного ПВХ составляет 18° , а у ПФ-4 — 24° .

ДОФ одинаково снижает T_c обеих марок ПВХ, так же как глицерин одинаково не снижает ее.

Следовательно, этилстеарат, являясь промежуточным пластификатором между внутри- и межпачечным для ПВХ, неодинаково снижает T_c у полимеров одинакового химического строения, но отличающихся друг от друга, по-видимому, характером надмолекулярных структур. Тот факт, что у ПФ-4 этилстеарат и касторовое масло сильнее снижают T_c , чем у блочного ПВХ, позволяет предположить, что первичные надмолекулярные структуры у ПФ-4 более рыхлые, чем у блочного ПВХ.

Внутрипачечный пластификатор должен одинаково снижать T_c для обеих марок ПВХ, так как для него характер надмолекулярных структур не имеет значения, что и наблюдается для ДОФ.

Как видно из рисунка б, переосаждение ПВХ не изменяет ни качественно, ни количественно зависимость T_c от количества введенного в систему пластификатора для всех трех исследованных типов пластификаторов.

По-видимому, переосаждение упрощает надмолекулярные структуры, но не разрушает их до отдельных молекул, т. е. в переосажденном ПВХ сохраняются первичные надмолекулярные образования (пачки), и поэтому переосаждение не изменяет зависимости T_c от количества введенного в систему пластификатора.

Таким образом, эффект пластификации «плохим» пластификатором будет определяться характером первичных надмолекулярных структур ПВХ, которые закладываются в процессе полимеризации, и переосаждение из разбавленного раствора не разрушает их.

Выводы

1. Показано, что для ПВХ имеют место три типа пластификации: внутрипачечный, межпачечный и сочетание этих двух крайних типов пластификации.

2. Показано, что эффект пластификации межпачечным и промежуточным пластификаторами — разный для ПВХ, полученного сусpenзионной и блочной полимеризацией. Предполагается, что это связано с разным характером первичных надмолекулярных структур, которые закладываются в процессе полимеризации и, по-видимому, определяются видом полимеризации.

3. На основании того, что эффект пластификации ПВХ, полученного методом сусpenзионной полимеризации, сильнее, чем у ПВХ, полученного блочной полимеризацией, высказывается предположение о более рыхлых первичных надмолекулярных структурах первого.

4. Показано, что переосаждение ПВХ из разбавленного раствора не изменяет ни количественно, ни качественно пластифицирующего эффекта для всех трех типов пластификаторов, что связывается с сохранением в переосажденном полимере исходных первичных надмолекулярных структур — пачек.

Поступила в редакцию
22 VI 62

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Карагин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Коллоидн. ж., 19, 131, 1957.
2. В. А. Карагин, П. В. Козлов, Р. М. Асимова, А. И. Ананьева, Докл. АН СССР, 135, 357, 160.
3. П. В. Козлов, Р. А. Асимова, А. Н. Перепелкин, Высокомолек. соед., 4, 124, 1962.
4. А. Я. Макарук, П. В. Козлов, В. А. Карагин, Высокомолек. соед., 2, 931, 1960.
5. А. Бозвелиев, М. Г. Михайлов, Докл. Болгарской АН, 1960, № 12.
6. Л. А. Игонин, А. В. Ермолина, Ю. В. Овчинников, В. А. Карагин, Высокомолек. соед., 1, 1327, 1959.

INTRABUNDLE AND INTERBUNDLE PLASTICIZATION OF POLYVINYLCHLORIDE

I. N. Razinskaya, P. V. Kozlov, B. P. Shtarkman, L. P. Ignateva

S u m m a r y

The plasticization of polyvinylchloride (PVC) prepared by suspension polymerization (PF-4) and block polymerization has been investigated. Three types of plasticization have been shown for PVC: intrabundle, interbundle and combination of these two limiting types. Because of the greater effect of plasticization of PF-4 than of the block polymer it has been suggested that the former is endowed with looser primary supermolecular structures. It has been shown that the plasticization effect is not changed qualitatively or quantitatively in all three types of plasticization on reprecipitation of PVC from dilute solution. This is ascribed to retention of the primary supermolecular structures (bundles) during this process.