

УДК 678.01 : 53 + 678.743

ВЛИЯНИЕ НЕБОЛЬШИХ КОНЦЕНТРАЦИЙ ПЛАСТИФИКАТОРА НА УПОРЯДОЧЕННОСТЬ СТРУКТУРЫ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

*В. П. Лебедев, Л. Е. Дерлюкова, И. Н. Разинская,
Н. А. Окладнов, Б. П. Штаркман*

В ряде работ было показано [1—5], что относительно небольшие концентрации пластификатора (до 20 вес. %) не только не смягчают поливинилхлорид (ПВХ), но делают его более жестким и хрупким. Разные авторы по-разному пытаются объяснить это явление. Так, увеличение хрупкости при небольших добавках пластификатора связывают с ростом кристалличности полимера [1—2]. В пользу этого утверждения приводятся данные рентгенографического анализа кристаллического сополимера винилиденхлорида с винилхлоридом, которые указывают на прохождение его кристалличности через максимум в области малых добавок пластификатора. О появлении нового рефлекса на электронограммах пленок ПВХ при их набухании в парах диоктилфталата с одновременным отжигом их говорят данные работы [6].

Однако имеют место и другие объяснения этого явления. Так, аномалия свойств пластифицированного ПВХ связывается [3] с сольватацией полимера молекулами пластификатора: чем сильнее сольватация, тем менее свернутую форму имеет макромолекула, а материал при этом становится более хрупким, так как разворачивание макромолекулы в результате сольватации затрудняет ее подвижность.

Рост прочности ПВХ при добавлении малых количеств пластификатора объясняют еще и тем, что первые порции пластификатора внедряются между пачками полимера, т. е. имеет место межпачечная пластификация [13].

Ранее [5] методами пластификации нами было показано, что прохождение через максимум прочности и модуля упругости (и через минимум удлинений при разрыве) ПВХ при добавлении 10—15 вес. % пластификатора (диоктилфталата) связано с ростом степени упорядоченности структуры полимера.

Явление роста жесткости ПВХ при его пластификации приобретает особенно важное значение в связи с тем, что в последнее время остро встал вопрос о переработке ПВХ в жестких композициях, когда в полимер добавляют небольшие количества пластификаторов для расширения температурной области переработки. Поэтому возникла необходимость подробного рассмотрения причин этого явления.

Как мы уже отмечали, в литературе до сих пор нет единой точки зрения на причину экстремальных зависимостей физических свойств ПВХ при добавлении пластификаторов. Нам казалось необходимым провести специальное исследование с целью однозначного выяснения причины этого явления. В работе [5] приведены результаты исследования физических

свойств ПВХ марки ПФ-4 в зависимости от добавления пластификатора диоктилфталата (ДОФ). В настоящей работе была поставлена задача установить влияние пластификатора на степень упорядоченности структуры ПВХ. Чтобы иметь возможность сопоставить структурные исследования ПВХ с его физическими свойствами, вся работа была проведена на той же системе ПВХ марки ПФ-4 и ДОФ, которая использовалась в работе [5]. Количество ДОФ изменялось от 5 до 28 вес %.

Для исследования структурных особенностей пластифицированного ПВХ были применены два независимых метода: ИК-спектрометрия и рентгеноструктурный анализ. ИК-спектры ПВХ исследовали в области валентных колебаний С—Сl в диапазоне частот 600—700 см⁻¹. Известно, что в этой области частот ПВХ имеет четыре полосы поглощения: 604, 615, 635 и 693 см⁻¹. Установлено [7—9], что полоса поглощения 693 см⁻¹ определяется валентными колебаниями С—Сl в атактической разупорядоченной области, а 635 см⁻¹ связана с синдиотактическими кристаллическими элементами. Поэтому отношение интенсивностей полос поглощения 693 и 635 см⁻¹ может служить мерой степени кристалличности ПВХ.

Техника эксперимента

ИК-спектры регистрировали на автоматическом двухлучевом ИК-спектрометре марки ИКС-14 с призмой КВЧ.

Образцы готовили тремя различными методами:

1. Пленки получали из 2%-ного раствора ПВХ в циклогексаноне. В течение 40—45 час. их сушили при 50°, затем 2 часа при 110°. Таким способом удавалось почти полностью избавиться от циклогексанона. Этот способ давал возможность получать качественные образцы для ИК-спектрометрии. Однако при этом ПВХ приходилось переводить через раствор, в результате чего структура его в пленке могла существенно отличаться от структуры исходного полимера. Кроме того, в пленке всегда оставались следы циклогексанона, от которых не удавалось освободиться.

2. Пленки с разным содержанием ДОФ получали вальцеванием, затем отжигали их в течение часа при 120° для снятия напряжений. Однако образцы при этом получались недостаточно прозрачными, имели шероховатую поверхность и были разной толщины (от 0,022 до 0,064 мм). Интенсивность полос поглощения в этом случае велика и поэтому возрастают ошибки измерения.

3. ДОФ вводили в порошкообразный ПВХ при 100°. Образец для снятия ИК-спектров представлял собой суспензию порошка в вазелиновом масле. Вследствие различий в показателях преломления ПВХ и вазелинового масла светорассеяние в этом случае велико.

Рентгенографические исследования проводили на дифрактометре УРС-50 со счетчиком Гейгера. Использовали СuK_α-излучение, монохроматизированное плоским кварцевым монохроматором. Образцы представляли собой порошок пластифицированного ПВХ, который помещали в кварцевую кювету и слегка уплотняли в ней.

Результаты эксперимента и их обсуждение

На рис. 1 приведено несколько ИК-спектров ПВХ с ДОФ для всех трех образцов. Как видно из спектров, полосы поглощения 693 и 635 см⁻¹ налагаются друг на друга, и поэтому за меру интегральной интенсивности поглощения принимали оптическую плотность пика $D_v = \lg I_0 / I$, где I_0 — интенсивность падающего света, I — интенсивность пропущенного через образец света.

В связи с тем, что вальцовые пленки сильно различались по толщине, было проверено влияние толщины на отношение оптических плоскостей пиков 693 и 635 см⁻¹ ($\Delta 693 / \Delta 635 - \lambda$). Было показано, что в пределах точности эксперимента толщина пленок не влияет на отношение оптических плотностей при одинаковом содержании пластификатора.

На рис. 2 представлены кривые зависимости λ от содержания пластификатора для всех трех видов образцов. Все они аналогичны и проходят через минимум при 5—10% ДОФ. На рис. 2, а минимум смещен в область 5% ДОФ. По-видимому, это связано с тем, что в пленке, полученной из раствора, остаются следы растворителя (циклогексанона).

На рис. 3 приведены дифрактограммы образцов ПВХ с различным содержанием ДОФ и чистого ДОФ. Дифрактограммы пластифицированных образцов ПВХ являются наложением дифракционных картин ПВХ и ДОФ. Чтобы судить о степени упорядоченности полимера, необходимо было разделить исходные кривые на их составляющие (ПВХ и ДОФ). Надо отметить, что этот факт до сих пор не учитывался в работах по рентгенографическому изучению пластифицированного ПВХ [1, 10]. Задача разделения

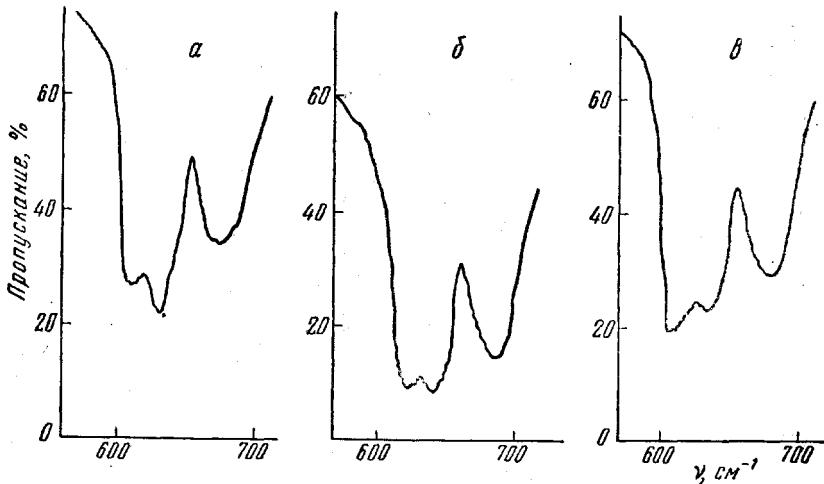


Рис. 1. ИК-спектры ПВХ в области частот 600—700 см^{-1} с образцами: *а* — в виде пленок, полученных из раствора, *б* — в виде пленок, полученных вальцеванием, *в* — суспензия пластифицированного ПВХ в вазелиновом масле:

а — ПВХ + 25% ДОФ, *б* — ПВХ + 30% ДОФ, *в* — ПВХ + 25% ДОФ

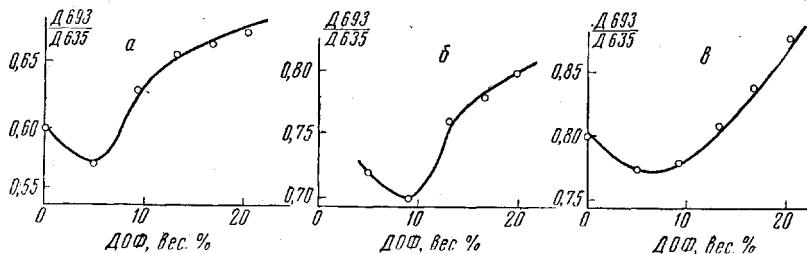


Рис. 2. Зависимость отношения оптических плотностей D_{693}/D_{635} от содержания диоктилфталата для образцов: *а* — в виде пленок, полученных из раствора, *б* — в виде пленок, полученных вальцеванием, *в* — в виде суспензии пластифицированного ПВХ в вазелиновом масле

может быть решена методом фазового анализа [11]. Однако в данном случае она несколько усложняется тем, что вещество одной фазы (ДОФ) находится в аморфном состоянии и вместо узких пиков имеет широкое аморфное гало. Кроме того, полная интенсивность рассеяния ДОФ в несколько раз больше интенсивности рассеяния ПВХ.

Выделение дифракционной картины ПВХ осуществлялось путем вычитания из опытной дифрактограммы дифрактограммы ДОФ, интегральная интенсивность рассеяния которого (в интервале углов $2\theta = 10-34^\circ$) зависит от содержания его в композиции и от соотношения массовых коэффициентов поглощения ПВХ и ДОФ. Последние рассчитывали известным способом [12] по табличным значениям коэффициентов поглощения элементов, входящих в химические формулы ДОФ и мономерного звена ПВХ, и равнялись соответственно 6,2 и 60,8.

На рис. 4, а представлены дифрактограммы ПВХ, полученные вычитанием из исходных кривых вклада ДОФ. Как видно, введение пластификатора не меняет качественно вида дифрактограммы ПВХ. Для сравнительной количественной оценки изменений в дифракционной картине ПВХ под влиянием ДОФ, измеряли интенсивность рефлекса при $2\theta \sim 19^\circ$ ($d \approx 4,7 \text{ \AA}$) путем измерения как его высоты (амплитуды), так и площади под ним. На рис. 5 представлены зависимости этих величин от содержания

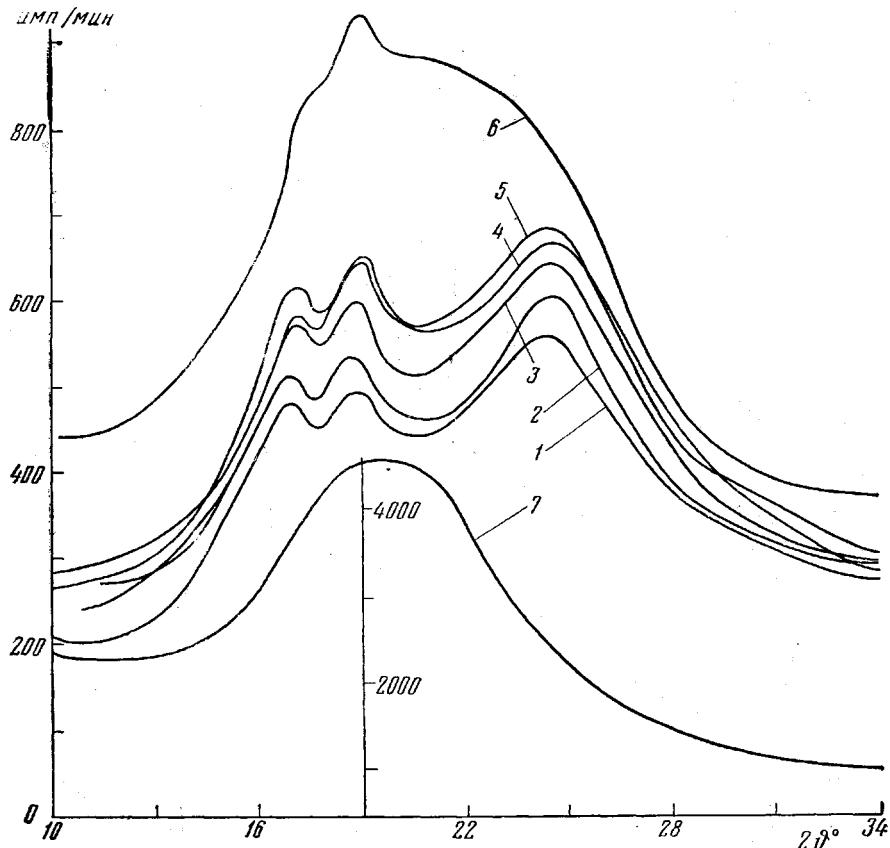


Рис. 3. Дифрактограммы пластифицированных образцов ПВХ.
Содержание ДОФ, %: 1 — 0, 2 — 5, 3 — 10, 4 — 15, 5 — 20, 6 — 60, 7 — 100

ДОФ в полимере. Как видно, интенсивность рефлекса проходит через максимум в области содержания 10—15% ДОФ.

Для контроля процедуры вычитания доли ДОФ из исходных кривых, мы провели вычитание из них вклада исходного ПВХ с учетом его содержания в композиции и соотношения коэффициентов поглощения. В результате должны были бы получиться дифракционные кривые ДОФ, если бы не произошло изменений в структуре ПВХ под действием ДОФ. Из рис. 4, б видно, что форма аморфного гало ДОФ нарушена при углах $2\theta = 17, 19, 24,5^\circ$, что можно объяснить только увеличением интенсивности рефлексов ПВХ соответственно с $d \approx 5,2; 4,7; 3,7 \text{ \AA}$. При этом наибольшие отклонения наблюдаются при 10—15% ДОФ в полимере.

Таким образом, результаты проведенного исследования двумя независимыми методами (ИК-спектроскопия и рентгеноструктурный анализ) свидетельствуют о том, что введение относительно небольших количеств ДОФ в ПВХ (для данного вида ПВХ $\sim 10\%$ ДОФ) ведет к росту степени упорядоченности его исходной структуры.

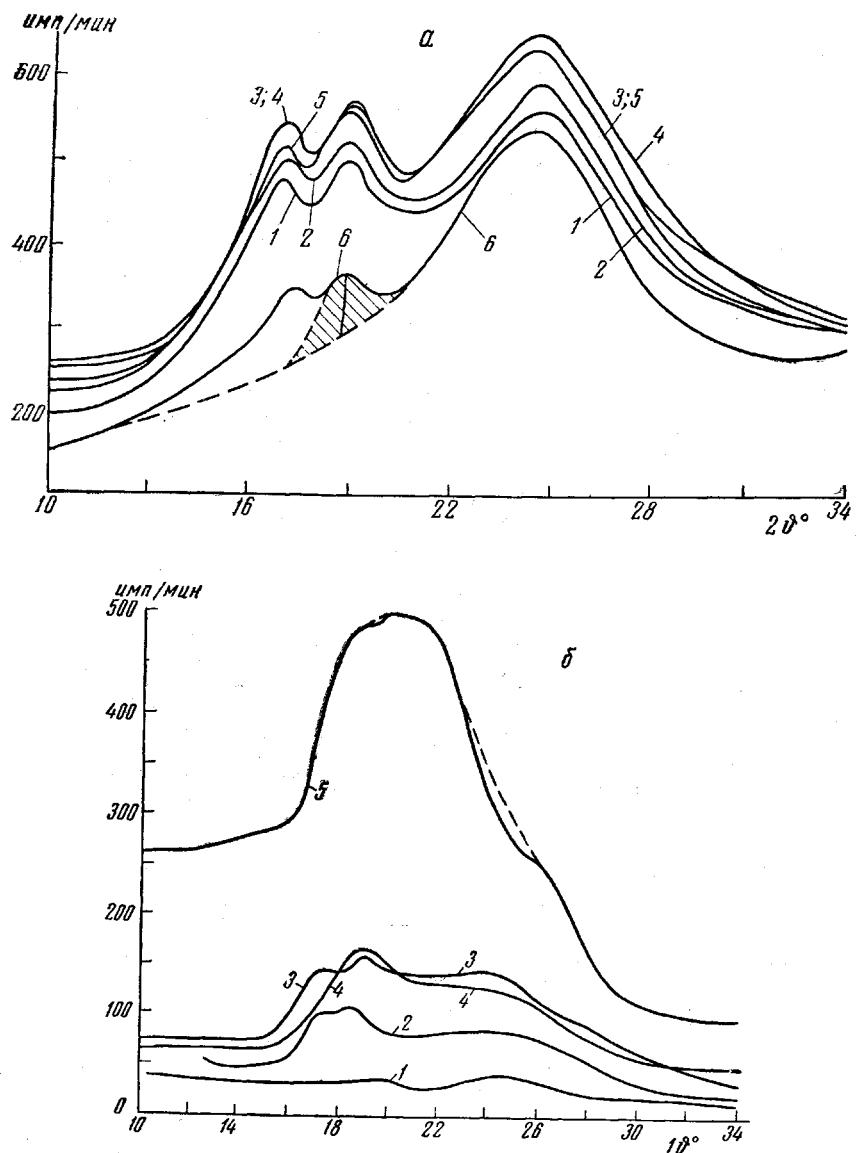
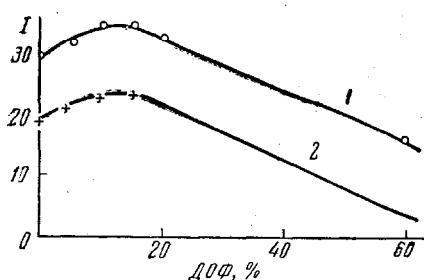


Рис. 4. Дифференциальные кривые, полученные: *a* — вычитанием из исходных дифрактограмм доли ПВХ, *б* — вычитанием из исходных дифрактограмм доли ДОФ.

Содержание ДОФ, %: 1 — 0, 2 — 5, 3 — 10, 4 — 15, 5 — 20, 6 — 60

Рис. 5. Зависимость интенсивности рефлекса $d = 4,7 \text{ \AA}$ ПВХ от количества ДОФ в образце:

1 — амплитуда рефлекса (в произвольных величинах), 2 — площадь под рефлексом (в произвольных величинах)



Сопоставление структурных исследований с физико-механическими свойствами ПВХ, которые приведены в работе [5], показывает, что в области содержания 10—15 % ДОФ свойства ПВХ проходят через экстремум (прочность и модуль упругости через максимум, а удлинения при разрыве соответственно через минимум).

Следовательно, рост жесткости ПВХ при введении в него относительно небольших концентраций пластификатора связан с ростом степени упорядоченности его структуры.

Выводы

Методами ИК-спектроскопии и рентгеноструктурного анализа показано, что введение в ПВХ относительно небольших количеств пластификатора (ДОФ) ведет к тому, что степень упорядоченности структуры полимера проходит через максимум при содержании 10—15 % ДОФ. Сопоставление структурных исследований ПВХ с его физическими свойствами показало, что именно в этой области содержания пластификатора последние проходят через экстремум.

Следовательно, явление экстремальных зависимостей свойств ПВХ при добавлении пластификаторов объясняется ростом степени упорядоченности его структуры.

Институт хлорорганических
продуктов и акрилатов

Поступила в редакцию
26 IV 1964

ЛИТЕРАТУРА

1. R. A. Horsly, Plastics Progr., 1957, 77.
2. P. Cheresa, Mod. Plast., 36, 135, 1958.
3. O. Fuchs, P. P. Frey, Kunststoffe, 49, 213, 1959.
4. В. А. Воскресенский, С. С. Шакирзянова, Ж. прикл. химии, 35, 1145, 1962.
5. И. Н. Разинская, Б. П. Штаркман, П. В. Козлов. Высокомолек. соед., 6, 427, 1964.
6. Л. А. Игонин, Л. В. Ермолина, Ю. В. Овчинников, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 1, 1327, 1959.
7. С. Кримм, С. Лянг. Сб. Физика полимеров, М., 1960.
8. S. Krimm, Chem. Ind., 433, 1959.
9. S. Krimm, Advances Polymer Sci., 2, 124, 1960.
10. В. А. Каргин, И. Я. Петров, Ж. физ. химии, 25, 345, 1951.
11. Д. М. Хейкер, Л. С. Зелин, Рентгеновская дифрактометрия, 1963.
12. А. Гилье, Рентгенография кристаллов. М., 1961.
13. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Р. М. Асимова, А. И. Ананьева, Докл. АН СССР, 135, 357, 1960.

EFFECT OF LOW PLASTICIZER CONCENTRATIONS ON THE ORDERING OF POLYVINYLCHLORIDE STRUCTURE

V. P. Lebedev, L. E. Derlyukova, I. N. Razinskaya,
N. A. Okladnov, B. P. Shtarkman

Summary

The effect of plasticization on the structural characteristics of PVC have been investigated by infrared spectroscopy and X-ray analysis. It has been found that introduction of a given amount of plasticizer promotes an increase in the initial degree of ordering of PVC, whereas further increase in plasticizer content leads to prevalence of the structure breaking processes. The results obtained satisfactorily explain the extremal dependence of the physico-mechanical properties of plasticized PVC on the amount of plasticizer, as has been found by many investigators.
