

УДК 678.01:53+678.743

АДГЕЗИЯ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА  
ХЛОРИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА  
ПРИ МЕЖПАЧЕЧНОЙ ПЛАСТИФИКАЦИИ

*Н. Я. Грибкова, П. В. Козлов, С. В. Якубович*

В настоящее время на примерах линейных жесткоцепных полимеров, пластифицированных низкомолекулярными веществами, были разобраны два типа пластификации: внутрипачечная и межпачечная [1, 2]. В свете этих исследований были сделаны дополнения к представлению о природе температуры стеклования полимеров как о температурной области, в которой проявляется подвижность любых структурных элементов в полимере, от сегментальной подвижности макромолекул до крупных высокосимметрических надмолекулярных образований [1].

Из этого следует, что плохо совмещающиеся с полимерами пластификаторы внедряются между надмолекулярными образованиями, причем в первую очередь нарушаются контакты между наиболее крупными надмолекулярными структурами [3]. Хорошо совмещающиеся пластификаторы равномерно распределяются между молекулами полимера.

Эффект пластификации проявляется в понижении температуры стеклования. Для внутрипачечной пластификации температура стеклования понижается пропорционально количеству введенного пластификатора, а при межпачечной понижение температуры стеклования происходит до определенной концентрации вводимого пластификатора. При дальнейшем увеличении количества пластификатора в системе температура стеклования уже не меняется.

Поскольку пластифицирующий эффект проявляется также и в изменении механических свойств и адгезии пластифицированных полимерных покрытий, то на примере хлорированного поливинилхлорида представляло интерес проверить изложенные выше представления о двух типах пластификации полимеров.

**Методика эксперимента**

Объектами данного исследования явились промышленные образцы хлорированного поливинилхлорида (ХПВХ) молекулярного веса  $\sim 55\ 000$  и низкомолекулярные пластификаторы: хлорированный дифенил (совол) и дибутилфталат.

Образцы изготавливали в виде пленок толщиной 100  $\mu$ , формование которых осуществляли из 15 %-ного раствора ХПВХ в техническом растворителе Р-4 (26 % ацетона, 12 % бутилацетата, 62 вес. % толуола).

Образцы доводили до постоянного веса сушкой в вакууме при 60°. Оставшееся после сушки количество растворителя в пленке не превышало 3—4 % от веса ХПВХ.

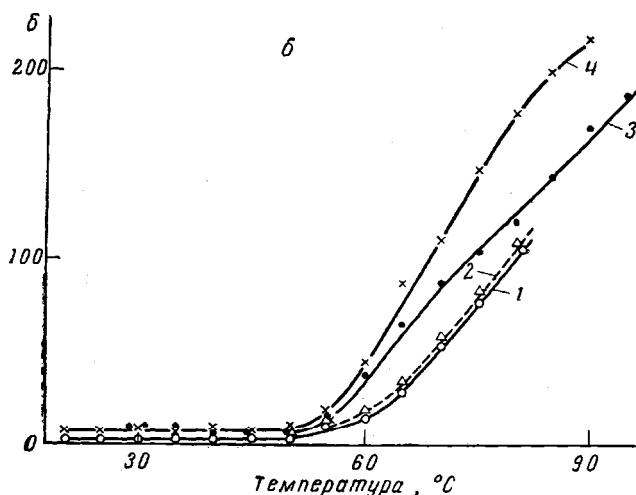
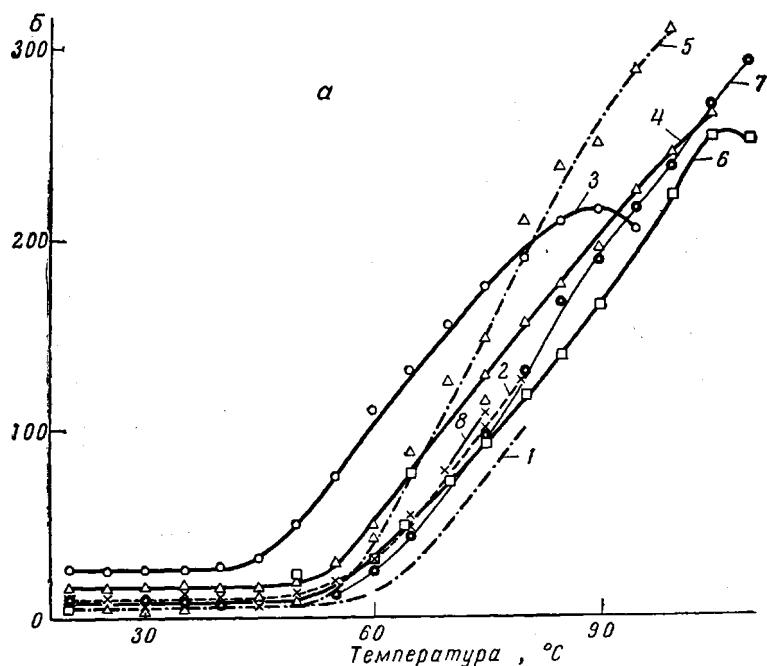


Рис. 1. Термомеханические кривые ХПВХ:  
 а — пластифицированного соволом: 1 — чистый ХПВХ, 2 — 0,01%, 3 — 0,02%,  
 4 — 0,03%, 5 — 0,05%, 6 — 0,1%, 7 — 3%;  
 б — пластифицированного дигидилфталатом: 1 — чистый ХПВХ, 2 — 0,01%,  
 3 — 0,05%, 4 — 5%

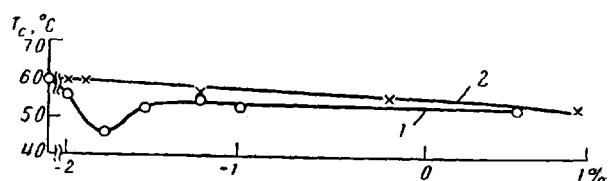


Рис. 2. Зависимость температуры стеклования ХПВХ  
 от концентрации пластификатора: 1 — совол, 2 — дигидилфталат

Термомеханические характеристики определяли при помощи динамометрических весов при нагрузке  $5 \text{ кГ/мм}^2$  в широком интервале температур [4]. Для испытания использовали пленки размером  $10 \times 18 \text{ мм}$  и подвергали их нагреву с постоянной скоростью  $1 \text{ град/мин}$ . Низкомолекулярные вещества вводили в раствор полимера при тщательном перемешивании.

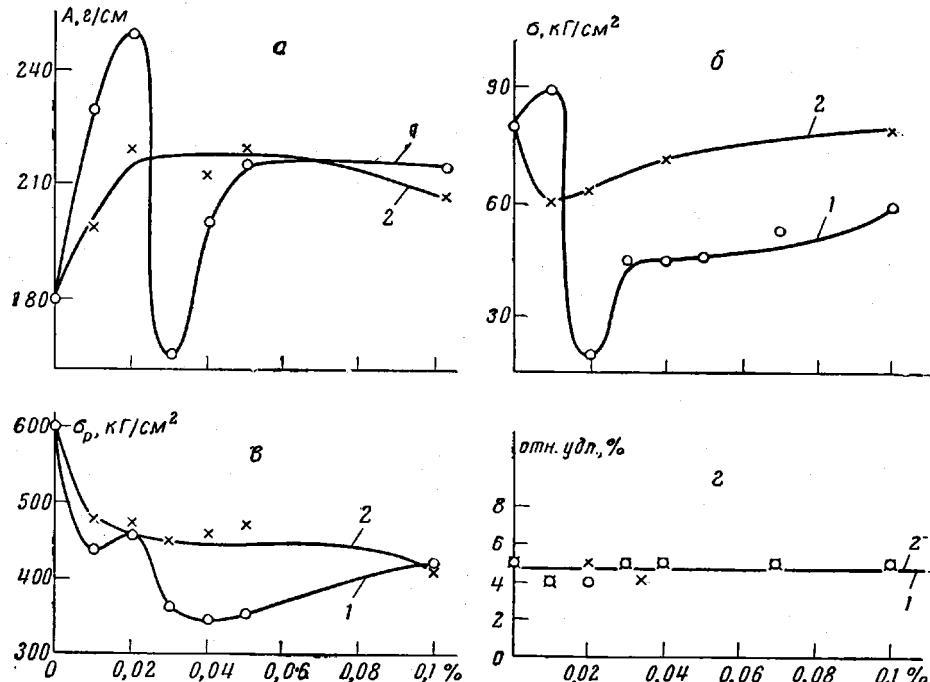


Рис. 3. Зависимости: а — адгезии, б — внутренних напряжений, в — разрывной прочности, г — относительного удлинения ХПВХ от концентрации пластификатора: 1 — соевое масло, 2 — дибутилфталат

Для определения адгезии пластифицированного ХПВХ к металлу раствор полимера наносили на алюминиевую фольгу толщиной  $50 \mu$ . Покрытие армировали стеклотканью. После сушки слоя определяли адгезию методом отслаивания на разрывной машине [5]. Для определения внутренних напряжений использовали консольный метод [6]. Разрывную прочность определяли на динамометре Шоппера на образцах размером  $10 \times 50 \text{ мм}$ .

#### Экспериментальные данные и их обсуждение

В результате исследований были получены термомеханические кривые для различных концентраций соевого масла и дибутилфталата в ХПВХ. Температуры стеклования ( $T_c$ ), определенные по точке изгиба кривых [7], приведены на рис. 1, а, б. Характер изменения температуры стеклования в зависимости от концентрации и типа пластификатора (рис. 2) подтверждают закономерности, отмеченные в работах [1, 2]. При межпачечной пластификации  $T_c$  снижается до определенной для данного полимера концентрации пластификатора, а затем уже остается постоянной в пределах исследованных концентраций пластификатора в системе. Это, по-видимому, означает, что при межпачечной пластификации пластификатор распределяется между надмолекулярными образованиями и при дальнейшем введении пластификатора не происходит разрушения других структурных элементов системы.

Это предположение подтверждается также изменением механических свойств и адгезии в зависимости от концентрации пластификатора. Из рассмотрения кривых, приведенных на рис. 3, а—г, видно, что максимальная адгезия и разрывная прочность при минимальных внутренних напряжениях наблюдается при введении всего 0,02% совола. Из кривых, приведенных на рис. 2, видно, что концентрация, соответствующая оптимуму механических свойств в пределах исследованных концентраций при межпачечной пластификации, соответствует максимальному понижению температуры стеклования.

Следовательно, наилучшее сочетание физико-механических свойств соответствует наличию максимальной подвижности надмолекулярных образований, характерных для данной системы.

По природе своей конфигурации [8] совол, внедряясь на места контактов между немногочисленными надмолекулярными образованиями в полимере, разрушает лишь эти контакты, в то время как дибутилфталат, сорбируясь на активных группах самих молекул полимера, способен разрушить любые структурные образования в нем.

Этим, по-видимому, можно объяснить эффект, который проявляется в изменении механических свойств при пластификации ХПВХ соволом и дибутилфталатом.

### Выводы

1. Показано, что для хлорированного шоливинилхлорида при пластификации его соволом и дибутилфталатом и при концентрации пластификатора до 3% имеют место два типа пластификации: внутрипачечная и межпачечная.

2. Исследовано влияние совола как межпачечного пластификатора в пределах исследованных концентраций на физико-механические свойства системы. Это связывается с нарушением контактов крупных надмолекулярных образований при определенной глубине их распада.

Государственный научно-исследовательский  
и проектный институт лакокрасочной  
промышленности  
Московский государственный университет  
им. М. В. Ломоносова

Поступила в редакцию  
11 VII 1964

### ЛИТЕРАТУРА

1. П. В. Козлов, В. Г. Тимофеева, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, 148, 886, 1963.
2. И. Н. Разинская, П. В. Козлов, Б. П. Штаркман, Л. П. Игнатьева, Высокомолек. соед., 5, 1850, 1963.
3. В. Г. Тимофеева, П. В. Козлов, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд. АН СССР, 1963, 167.
4. Ю. Л. Ривлина, Ю. М. Малинский, С. В. Якубович, Лакокрасочные материалы и их применение, 1961, № 6, 31.
5. С. В. Якубович, Н. Л. Масленникова, Лакокрасочные материалы и их применение, 1962, № 4, 20.
6. А. Т. Санжаровский, Н. Л. Масленникова, С. В. Якубович, Лакокрасочные материалы и их применение, 1962, № 5, 30.
7. П. П. Кобеко, Аморфные вещества, Изд. АН СССР, 1952.
8. F. Fowweather, A. Hargreaves, Acta crystallogr., 3, 81, 1950.

**ADHESION AND PHYSICOMECHANICAL PROPERTIES OF CHLORINATED  
POLYVINYLCHLORIDE IN INTERBUNDLE PLASTICIZATION**

***N. Ya. Gribkova, P. V. Kozlov, S. V. Yakubovitch***

**Summary**

It has been shown that in the plasticization of chlorinated polyvinylchloride by Sovol and dibutyl phthalate with the plasticizer concentration up to 3% two types of plasticization, intrabundle and interbundle, take place. The effect of Sovol as interbundle plasticizer on the physicomechanical properties of the system has been investigated within the above concentration limits. The interbundle plasticization is associated with the breaking of contacts between the large supramolecular formations at a given degree of their subdivision.

---