

УДК 678.01 : 54+678.743

ХИМИЧЕСКАЯ ПЛАСТИФИКАЦИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

A. Г. Кронман, В. А. Каргин

Ранее [1, 2] было показано, что при совместной пластификации поливинилхлорида (ПВХ) с нитрильными (СКН) и метилвинилипиридиновыми (СКМВП) каучуками происходит образование привитых сополимеров за счет химического взаимодействия функциональных групп макромолекул. Учитывая, что в настоящее время сформулированы [3] и экспериментально подтверждены [4, 5] новые представления о структуре аморфных полимеров, как об упорядоченных системах, построенных из цепей, собранных в пачки, представляло интерес выявить взаимосвязь между физико- и термо-механическими свойствами указанных продуктов и их структурой. Следует также отметить, что при изучении морфологических особенностей структуры ПВХ удалось обнаружить наличие фибрillлярных образований и сделать заключение о взаимоправильной ориентации макромолекул [6].

Исходя из современных взглядов на структуру полимеров, рядом авторов [7] предложено рассматривать два типа пластификации — межмолекулярную и межструктурную.

В первом случае пластификатор неограниченно совмещается с полимером, что приводит к разрушению вторичных структурных образований, так как взаимодействие молекул пластификатора с активными группами полимерных цепей сильнее межмолекулярного взаимодействия в самом полимере. Если же пластификатор несовместим или ограниченно совместим с полимером, т. е. взаимодействие между ними слабее межмолекулярного взаимодействия в самом полимере, то пластификатор, оставаясь в межструктурном пространстве, взаимодействует только с краевыми молекулами вторичных структурных образований. Представление о двух типах пластификации является общим и характерно для широкого круга жесткоцепенных высокомолекулярных соединений, как наиболее склонных к образованию вторичных структурных элементов. Так, в литературе описаны оба типа пластификации для целлюлозы [7], триацетатцеллюлозы [8] и поликарбонатов [9].

С другой стороны, следует различать внешнюю и внутреннюю пластификации, причем во втором случае, в отличие от первого, полимер и пластификатор химически связаны. Так как в синтезированных нами привитых сополимерах имеют место химические связи между макромолекулами поливинилхлорида и каучука, следует говорить о внутренней пластификации, а вопрос о типе такой химической пластификации (межмолекулярная или межструктурная) может быть решен в зависимости от совместимости ПВХ с тем или иным каучуком [10]. Известно, что совместимость ПВХ с нитрильными каучуками улучшается по мере увеличения содержания акрилонитрила в эластомере, причем если ПВХ весьма ограниченно совмещается с СКН-18, то с более высоконитрилированными каучуками СКН-26 и СКН-40 он хорошо совместим.

Аналогичная картина по совместимости наблюдается и для пары ПВХ — СК МВП при изменении соотношения звеньев бутадиена и 2-метил-5-винилипирисидина в эластомере.

Физико- и термомеханические свойства полимерных материалов, полученных в результате межмолекулярной и межструктурной пластификации, существенно различаются. Для межмолекулярной пластификации характерно увеличение относительного удлинения, снижение температуры стеклования, более плотная упаковка макромолекул, обусловливающая, по нашему мнению, малую усадку, и сравнительно невысокие показатели удельной ударной вязкости. Использование совместимых с ПВХ и химически связанных с ним каучуков марок СКН-26 и СКН-40 является примером химической межмолекулярной пластификации. Действительно, по мере увеличения концентрации каучука в системе, приводящего к разрушению надмолекулярных структур *, наблюдается рост показателя относительного удлинения (кривая 1, рис. 1, а) и снижение температуры стеклования (зависимость 2 на рис. 2); аналогичная зависимость получена и для пары ПВХ СКН-26. Введение в композицию каучука СКН-40, обладающего повышенной совместимостью с ПВХ, по сравнению с СКН-26, практически не изменяет ударную прочность ПВХ (зависимость 4 на рис. 3), тогда как применение СКН-26 повышает удельную ударную вязкость ПВХ. Однако следует отметить, что этот показатель удельной ударной вязкости при небольшом содержании каучука, по крайней мере, в 2 раза уступает соответствующему показателю винипласта, приготовленного на основе ПВХ и СКН-18.

Рис. 1. Зависимость относительного удлинения от количества каучука:

а: 1 — СКН-26, 2 — СКН-18; б: 1 — СК МВП-25, 2 — СК МВП-15

В отличие от межмолекулярной пластификации, межструктурной пластификации свойственны падение относительного удлинения и либо практически постоянное значение температуры стеклования [11], либо резкое ее падение при малом содержании пластификатора. Этим условиям полностью отвечают полимерные материалы, полученные на основе привитых сополимеров ПВХ и любого ограниченно совместимого с ним каучука. Они и могут быть продемонстрированы в качестве примеров химической межструктурной пластификации. Так, введение в композицию СКН-18, СК МВП-15, СК МВП-25 вызывает уменьшение относительного удлинения (кривая 2 на рис. 1, а и кривые 1 и 2 на рис. 1, б) при одновременном сохранении температуры стеклования (рис. 2). Аналогичная картина получена и для систем ПВХ-СК — МВП-15 и ПВХ-СК — МВП-25. Наиболее широко тип межструктурной пластификации может быть использован для получения изделий, обладающих повышенной удельной ударной вязкостью. Это объясняется тем, что надмолекулярные структуры в данном случае не подвергаются разрушению, а следовательно, возрастает роль этих структур, характеризующихся упругостью формы. Причем структуры,

* Разрушение надмолекулярных структур должно, по нашему мнению, сопровождаться глобулизацией, причем этому будет способствовать высокий молекулярный вес привитых цепей совместимого с ПВХ каучука, превосходящий в 6—7 раз молекулярный вес ПВХ. Незначительное сопротивление к ударным нагрузкам обязано возрастанию доли глобулярных структур.

полученные на основе привитых сополимеров ПВХ с СКН-18 (или СК МВП-15), отличаются наиболее рыхлой упаковкой, а повышение рыхлости упаковки приводит к увеличению гуковской упругости пачек. Таким образом, стойкость к ударным воздействиям полимерного материала обеспечивается возрастшей эластичностью формы структурных элементов.

Наибольший эффект повышения удельной ударной вязкости достигается для изделий, приготовленных на основе привитых сополимеров ПВХ с весьма ограниченно совместимым с ним каучуком. Эти изделия по прочности на удар в 8–10 раз превосходят обычный винипласт (рис. 3). Основной особенностью реакций раз-

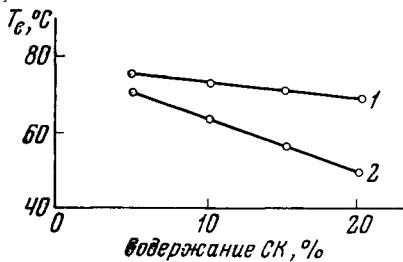


Рис. 2

Рис. 2. Зависимость температуры стеклования от количества каучука: 1 — СКН-18, 2 — СКН-40

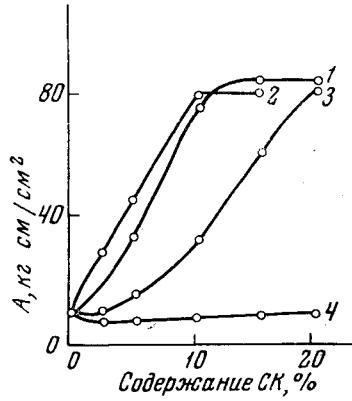


Рис. 3

Рис. 3. Зависимость удельной ударной вязкости от количества каучука (для 4 мм образцов с надрезом):
1 — СКН-18, 2 — СК МВП-15, 3 — СКН-26, 4 — СКН-40

личных по химической природе макромолекул, осуществляемых за счет взаимодействия функциональных групп, является то, что последние, находясь на основной цепи полимеров на протяжении всей ее длины, реагируют соответственно друг с другом таким образом, что вероятнее всего в месте акта реакции образуются сразу два ответвления. Учитывая также, что по величине молекулярного веса (300–400 тысяч) каучуки, химически связанные с ПВХ и находящиеся ввиду ограниченной совместимости с ним в межструктурном пространстве, значительно превосходят ПВХ (60–65 тысяч), нетрудно представить, что они в значительной степени разыгрывают структуру и служат своеобразной «эластичной прокладкой» между надмолекулярными образованиями такого жесткоцепного полимера, как ПВХ. Интересно отметить, что эта картина очень напоминает армированные пластики, а отсюда вполне понятно высокое сопротивление удару подобных материалов.

Говоря о двух типах химической пластификации (молекулярной и структурной), необходимо учитывать, что они оба одновременно имеют место, а один из них — в зависимости от химической природы компонентов и соответствующих условий — является доминирующим.

Выводы

Показано, что при взаимодействии ПВХ с азотсодержащими (нитрильным и метилвинилпиридиновым) каучуками в зависимости от совместимости модифицируемого полимера с эластомером наблюдаются два типа химической пластификации: межмолекулярная и межструктурная.

Научно-исследовательский институт
хлорорганических продуктов
и акрилатов

Поступила в редакцию
27 VII 1965

ЛИТЕРАТУРА

1. А. А. Берлин, В. И. Ганина, В. А. Каргин, А. Г. Кронман, Д. М. Яновский, Высокомолек. соед., 6, 1684, 1964.
2. А. А. Берлин, А. Г. Кронман, Д. М. Яновский, В. А. Каргин, Высокомолек., соед., 6, 1688, 1964.
3. В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Коллоидн. ж., 19, 131, 1957.
4. В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, Коллоидн. ж., 19, 133, 1957.
5. В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, Х. О. Вергин, Докл. АН СССР, 122, 97, 1958.
6. Л. О. Бозвелиев, М. Г. Михайлов, Докл. Болг. АН, 13, 139, 1960.
7. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Р. М. Асимова, Л. И. Ананьева, Докл. АН СССР, 135, 357, 1960.
8. Л. В. Розенталь, Высокомолек. соед., 3, 1406, 1961.
9. П. В. Козлов, Р. М. Асимова, А. Н. Перепелкин, Высокомолек. соед., 4, 124, 1962.
10. А. Г. Кронман, Диссертация, 1962.
11. П. В. Козлов, Пласт. массы, 1961, № 10, 4.

CHEMICAL PLASTICIZATION OF POLYVINYLCHLORIDE

A. G. Kronman, V. A. Kargin

Summary

It has been considered chemical plasticization of polyvinylchloride with nitrogen-containing (nitrile and methylvinylpyridine) rubbers. In dependence on PVC compatibility with rubber it occur two types of chemical plasticization: intermolecular and interstructural ones.