

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ
Краткие сообщения

Том (Б) X

1968

№ 4

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ

УДК 678.743:678.01:53

**ВЛИЯНИЕ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПРЕДЫСТОРИИ
НА НЕКОТОРЫЕ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА**

Б. Ф. Теплов, Ю. В. Овчинников, В. А. Каргин

Пластифицированному поливинилхлориду (ПВХ) свойственны характерные особенности, которые присущи концентрированным растворам многих полимеров. Одним из таких примечательных свойств является хорошо развитая пространственная структура, определяющая вязко-упругие свойства полимера, в частности, достаточно большие обратимые деформации в сравнительно широком диапазоне температур и растяжений. Изучению структурных особенностей пластифицированного ПВХ при изменении температуры [1—5], природы пластификатора [6—10], концентрации полимер — пластификатор [11—16] и взаимосвязи формирующихся при этом структур с некоторыми физико-химическими и механическими свойствами посвящено большое число работ.

Следствием этих работ является, во-первых, тот факт, что структуры образуются, равно как и разрушаются, в определенном интервале температур, во-вторых, характер структур определяется конкретной системой полимер — пластификатор.

Изучение влияния условий термообработки на некоторые физико-механические свойства пластифицированного ПВХ, проведенное в данной работе, позволяет расширить известные в этом вопросе представления.

В качестве метода исследования пластифицированного ПВХ была использована оценка величины кажущейся остаточной деформации (ОД), являющейся суммой истинно необратимой и высокоэластической деформации, которая, как известно, кроме влияния на нее временного и температурного режимов, во многом зависит от структуры полимера.

В качестве объекта исследования был взят пластифицированный ди-(2-этилгексил)фталатом ПВХ (концентрация пластификатора составляла 40 вес. %). Образцы готовили прессованием в виде цилиндров диаметром и высотой 10 мм при 160°. Изготовленные образцы извлекали из пресс-формы и прогревали при 100° в течение 1 часа (термообработка). После термообработки образцы помещали в термостат и выдерживали при определенной температуре в течение 20 час. Затем образцы полимера помещали в термостат, в котором поддерживали температуру 25°, нагружали и выдерживали под грузом (2,6 кГ/см²) в течение 24 час.

Измерение величины кажущейся остаточной деформации проводили через 24 часа после снятия груза.

Приведенная на рисунке зависимость относительной остаточной деформации пластифицированного ПВХ от температуры выдержки четко выявляет наличие нескольких областей температур, в которых величина и характер изменения деформации существенно разнятся. Полимер, выдер-

жанный при температурах до $12-15^\circ$ (область AB), имеет высокое значение остаточной деформации, практически постоянное для данного интервала температур.

Повышение температуры выдержки приводит к значительному уменьшению остаточной деформации полимера, которая, достигнув минимального значения при $40-45^\circ$, вновь начинает возрастать по мере повышения температуры. Следует указать, что в условиях данного эксперимента для

всех исследованных температур кажущаяся остаточная деформация целиком является задержанной высокоэластической деформацией, о чем свидетельствует полное восстановление первоначальной высоты образцов при термообработке.

При изменении последовательности термической обработки, заключающейся в том, что образцы полимера после 100° предварительно выдерживаются при 45° , а потом уже при температурах выдержки наблюдается иной характер левой ветви кривой (участок EC). В интервале температур вплоть до

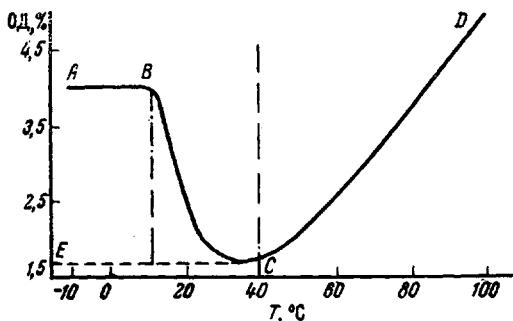
однако, уже минимальное, соотношение остаточной деформации. Такое своеобразное изменение ОД пластифицированного ПВХ, определяемое его термической предысторией, как нам представляется, можно объяснить, исходя из современных представлений о структуре полимеров [17-19] и, в частности, того факта, что в концентрированных растворах полимеров возможно большое многообразие структурных образований.

45° полимер сохраняет также постоянное, соответствующее температуре 45° , значение остаточной деформации. Такое своеобразное изменение ОД пластифицированного ПВХ, определяемое его термической предысторией, как нам представляется, можно объяснить, исходя из современных представлений о структуре полимеров [17-19] и, в частности, того факта, что в концентрированных растворах полимеров возможно большое многообразие структурных образований.

В нашем случае образцы полимера после термообработки при 100° относительно быстро охлаждались до температуры выдержки. В процессе охлаждения каждой температуре будут соответствовать не только структуры ближнего порядка, определяемые неравновесным или при полной релаксации равновесным объемом, но и вторичные структуры, образование которых носит более сложный характер. Если время охлаждения до температуры выдержки значительно меньше времени формирования таких структур, то структуры, соответствующие температуре термообработки, закаляются и в большей или меньшей степени сохраняются при температурах выдержки.

При достижении определенной области температур (область AB) процесс структурообразования проходит настолько медленно, что не вносит заметных изменений в физико-механические свойства полимерного материала, даже если последний выдерживается в течение длительного времени, несопоставимо большего времени проведения эксперимента. Вообще говоря, с точки зрения структурного состояния, состояние пластифицированного ПВХ в указанной области температур является неравновесным, но, как показывает эксперимент, такое состояние в полимере может сохраняться довольно длительное время.

Уменьшение кажущейся остаточной деформации с увеличением температуры выдержки (участок BC) связано со структурообразованием, которое, как видим, за время, принятое в эксперименте, достигает максимального значения при температуре $40-45^\circ$. Что касается полимера, остаточная деформация которого изменяется по кривой EC , то его структурное состояние является более равновесным. Следует заметить, что равновесное



Зависимость относительной остаточной деформации пластифицированного ПВХ от температуры выдержки:

$ABCD$ — для быстро охлажденного полимера;
 ECD — для полимера, выдержанного после термообработки при 45°

45° полимер сохраняет также постоянное, соответствующее температуре 45° , значение остаточной деформации. Такое своеобразное изменение ОД пластифицированного ПВХ, определяемое его термической предысторией, как нам представляется, можно объяснить, исходя из современных представлений о структуре полимеров [17-19] и, в частности, того факта, что в концентрированных растворах полимеров возможно большое многообразие структурных образований.

В нашем случае образцы полимера после термообработки при 100° относительно быстро охлаждались до температуры выдержки. В процессе охлаждения каждой температуре будут соответствовать не только структуры ближнего порядка, определяемые неравновесным или при полной релаксации равновесным объемом, но и вторичные структуры, образование которых носит более сложный характер. Если время охлаждения до температуры выдержки значительно меньше времени формирования таких структур, то структуры, соответствующие температуре термообработки, закаляются и в большей или меньшей степени сохраняются при температурах выдержки.

При достижении определенной области температур (область AB) процесс структурообразования проходит настолько медленно, что не вносит заметных изменений в физико-механические свойства полимерного материала, даже если последний выдерживается в течение длительного времени, несопоставимо большего времени проведения эксперимента. Вообще говоря, с точки зрения структурного состояния, состояние пластифицированного ПВХ в указанной области температур является неравновесным, но, как показывает эксперимент, такое состояние в полимере может сохраняться довольно длительное время.

Уменьшение кажущейся остаточной деформации с увеличением температуры выдержки (участок BC) связано со структурообразованием, которое, как видим, за время, принятое в эксперименте, достигает максимального значения при температуре $40-45^\circ$. Что касается полимера, остаточная деформация которого изменяется по кривой EC , то его структурное состояние является более равновесным. Следует заметить, что равновесное

состоиние может быть также достигнуто очень медленным охлаждением после термообработки.

Выдержка полимера в области более высоких температур (участок *CD*) приводит, с одной стороны, к быстрому процессу структурообразования в случае, когда температура выдержки ниже температуры термообработки, с другой стороны, к разрушению структур, если образцы полимера после термообработки предварительно выдержать при 45°.

Таким образом, в зависимости от термической предыстории в пластифицированном ПВХ могут быть сформированы различные структурные состояния с присущим этим состояниям комплексом физико-механических свойств.

Выводы

Исследовано влияние термической предыстории пластифицированного поливинилхлорида на величину кажущейся остаточной деформации. Показано, что в зависимости от условий термообработки остаточная деформация пластифицированного поливинилхлорида существенно разнится. Различие в физико-механических свойствах одной и той же системы поливинилхлорид — пластификатор объясено различием формирующихся структур в пластифицированном поливинилхлориде.

Научно-исследовательский институт
хлорорганических продуктов и акрилатов

Поступила в редакцию
21 XI 1966

ЛИТЕРАТУРА

1. T. Alfrey jr., N. Wiederhorn, R. Stein, A. Tobolsky, J. Colloid. Sci., 4, 211, 1949.
2. T. Alfrey jr., N. Wiederhorn, R. Stein, A. Tobolsky, Industr. and Engng Chem., 41, 701, 1949.
3. A. T. Waller, J. Polymer Sci., 13, 207, 1954.
4. Р. И. Фельдман, Коллоидн. ж., 20, 220, 1958.
5. С. И. Меерсон, И. М. Заграевская, Коллоидн. ж., 25, 197, 202, 1963.
6. W. Alken, T. Alfrey jr., A. Janssen, H. Magk, J. Polymer Sci., 2, 178, 1947.
7. R. F. Boyer, R. S. Spencer, J. Polymer Sci., 2, 157, 1947.
8. P. Chersa, Mod. Plast., 36, 135, 1958.
9. R. Sabia, F. Eirich, J. Polymer Sci., A1, 2497, 2511, 1963.
10. В. А. Воскресенский, Ж. прикл. химии, 31, 1118, 1958.
11. И. Н. Разинская, Б. П. Штаркман, П. В. Козлов, Высокомолек. соед., 6, 427, 1964.
12. И. Н. Разинская, П. В. Козлов, Б. П. Штаркман, А. П. Игнатьева, Высокомолек. соед., 5, 1850, 1963.
13. И. Н. Разинская, П. В. Козлов, Б. П. Штаркман, Высокомолек. соед., 6, 516, 1964.
14. В. П. Лебедев, Л. Е. Дерлюкова, И. Н. Разинская, Н. А. Окладнов, Б. П. Штаркман, Высокомолек. соед., 7, 333, 1965.
15. O. Fuchs, R. Frey, Kunststoffe, 49, 213, 1959.
16. В. А. Воскресенский, С. С. Шакирзянова, Ж. прикл. химии, 35, 1145, 1962.
17. В. А. Каргин, А. И. Китайгородский, Г. Л. Слонимский, Коллоидн. ж., 19, 131, 1957.
18. В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, Х. Вергин, Докл. АН СССР, 122, 97, 1958.
19. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, Изд-во Моск. гос. ун-та, 1960.