

## ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Н. П. Павличенко, Высокомолек. соед., 4, 738, 1962.
2. Н. Ф. Бакеев, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 6, 630, 1964.
3. Ю. В. Зеленев, Г. М. Бартенев, Г. А. Демишиев, Заводск. лаб., 29, 868, 1963.
4. A. S. Sauer, K. A. Wall, J. Appl. Phys., 29, 1355, 1958.
5. A. H. Willbourn, Trans. Faraday Soc., 54, 717, 1958.
6. L. T. Muus, N. G. McCrum, F. C. McGrew, SPE Journal, 15, 368, 1959.
7. K. Tsuge, H. Enjoji, H. Terada, Y. Ozawa, J. Polymer Sci., 1, 270, 1962.
8. E. Passaglia, SPE Transaction, 34, 169, 1964.

УДК 678.743 : 678.01 : 53

## ИЗУЧЕНИЕ ПЛАСТИФИКАЦИИ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА АКУСТИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

*И. И. Перепечко, Л. И. Трепелкова, Л. А. Бодрова,  
Л. О. Бунина*

В настоящее время имеется ряд работ [1—3] по изучению механизма пластификации поливинилхлорида (ПВХ) нитрильными каучуками (СКН). Как показано в работах [1—2], при такой пластификации возникают привитые сополимеры за счет взаимодействия функциональных групп макромолекул ПВХ и СКН. Для получения дополнительной информации о процессе пластификации ПВХ может быть использован акустический метод. В связи с этим нами были изучены динамические механические свойства системы ПВХ — СКН-40 при концентрациях — 0—100 вес. ч. СКН-40 на 100 вес. ч. ПВХ и в интервале температур от —100 до 100°.

### Экспериментальная часть

Использовали ПВХ марки С, полученный методом сусpenзационной полимеризации с плотностью  $\rho = 1,4 \text{ г}/\text{см}^3$  при 20° и бутадиенакрилонитрильный каучук СКН-40. В качестве стабилизаторов и других добавок были использованы углекислый свинец (2,5 вес. ч.), стеарат кальция (3 вес. ч.), газовая сажа (0,5 вес. ч.). Образцы готовили следующим образом: ПВХ смешивали со стабилизаторами в лабораторной шаровой мельнице в течение 2 час.; совместную пластикацию ПВХ и СКН проводили на вальцах при 130—140° в течение 20 мин.; затем вальцованные листы формировали на гидравлическом прессе при 150—160° и давлении 100 кГ/см<sup>2</sup> в течение 15 мин.

Изучение динамических механических свойств проводили на приборе резонансного типа [4], который был нами несколько модернизирован, на частотах 50—250 гц. Температуру измеряли термопарой медь — константан при помощи зеркального гальванометра М-17/4 и потенциометра постоянного тока Р-306 с точностью 0,1°.

### Результаты опытов и их обсуждение

Ранее мы показали [5], что при измерениях на приборе резонансного типа кроме динамического модуля  $E'$  можно измерять скорость звука

$$C = \sqrt{\frac{E'}{\rho}} = \frac{4\pi^2 l^2}{(1,875)^2 d} \sqrt{3} \cdot v_p, \text{ где } l \text{ -- длина образца, } d \text{ -- его толщина,}$$

$v_p$  — резонансная частота. Было показано также, что скорость продольных звуковых волн в полимере линейно зависит от температуры. Динамические свойства композиций ПВХ с нитрильными каучуками изучены мало [6]. На рис. 1 представлены результаты измерений скорости звука и ко-

эффективности потерь ( $\operatorname{tg} \delta$ ) в зависимости от состава композиции ПВХ — СКН-40. Весьма интересной представляется зависимость скорости звука от числа весовых частей СКН-40, приходящихся на 100 вес. ч. ПВХ. Как видно из рисунка, введение небольшого количества (10 вес. ч.) нитрильного каучука не только не снижает скорости звука, а, наоборот, несколько повышает ее. Этот результат можно объяснить тем, что небольшое количество (до 10 вес. ч.) полимерного пластификатора СКН-40 приводит к некоторому упорядочению и более плотной упаковке макромолекул ПВХ. Это подтверждается также снижением механических потерь

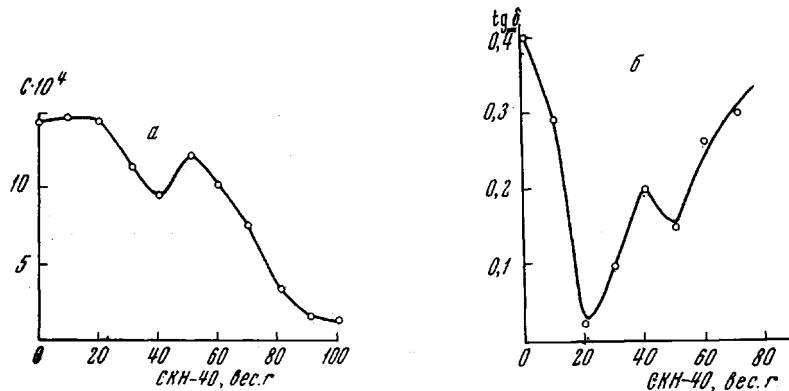


Рис. 1. Зависимость скорости звука (а) и  $\operatorname{tg} \delta$  (б) от состава смеси ПВХ — СКН-40

( $\operatorname{tg} \delta$ ). При дальнейшем повышении количества пластификатора до 40 вес. ч. происходит падение скорости звука и возрастание механических потерь ( $\operatorname{tg} \delta$  растет). При концентрации, составляющей 50 вес. ч. СКН-40 на 100 вес. ч. ПВХ, скорость звука несколько возрастает, а  $\operatorname{tg} \delta$  проходит через минимум. Дальнейшее повышение количества СКН-40 приводит к монотонному убыванию  $C$  и увеличению потерь. Известно, что скорость звука в органических соединениях в сильной степени определяется величиной и характером межмолекулярного взаимодействия. Отсюда следует, что увеличение скорости звука или ее постоянство при введении пластификатора объясняется усилением межмолекулярного взаимодействия или изменением его типа. Отсюда следует, что эти данные подтверждают результаты работ [1—3] и взгляды об основных типах пластификации, развиваемые Каргиным и Козловым [7, 8]. Очевидно, при введении СКН-40 протекают одновременно два процесса: 1) происходит химическая прививка СКН к макромолекулам ПВХ, которая, по-видимому, при разных концентрациях СКН-40 оказывает различное воздействие на процессы упорядочения макромолекул ПВХ; 2) осуществляется обычная химическая внутрипачечная межмолекулярная пластификация.

Исходя из этого, очевидно, что при малых концентрациях СКН (до 10 вес. ч.) и при концентрациях порядка 50 вес. ч. процессы упорядочения и химической прививки приводят к уплотнению молекулярной упаковки в системе (при этом скорость звука возрастает, а механические потери падают). Эти процессы превалируют над процессом классической пластификации, приводящей к снижению величины межмолекулярного взаимодействия. При остальных концентрациях СКН-40 превалирует второй процесс, который и приводит к уменьшению скорости звука и увеличению механических потерь, обусловленных возрастанием молекулярной подвижности. Все это относится к образцам, находящимся при комнатной температуре.

Нами были также изучены температурные зависимости  $C$  и  $\operatorname{tg} \delta$  в системе ПВХ — СКН-40 при содержании СКН в количестве 0, 10, 20, 40, 50 и 100 вес. ч. на 100 вес. ч. ПВХ. Температурная зависимость  $C$  и  $\operatorname{tg} \delta$  для чистого ПВХ представлена на рис. 2. Как видно из ри-

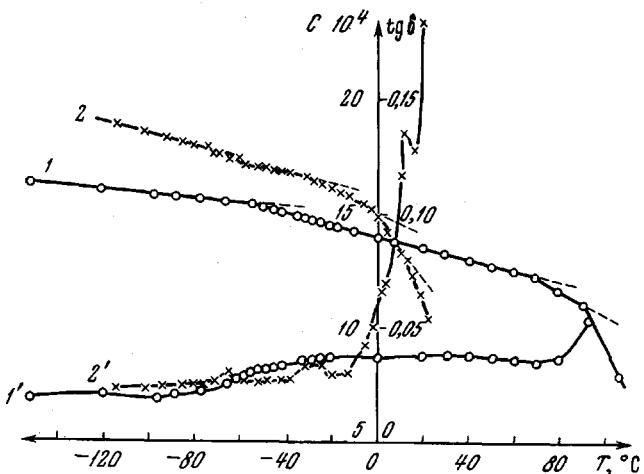


Рис. 2. Температурная зависимость скорость звука (1, 2) и  $\operatorname{tg} \delta$  (1' и 2') для образцов ПВХ (1, 1') и смеси 100 вес. ч. ПВХ и 50 вес. ч. СКН-40 (2, 2')

сунка, для ПВХ наблюдается три температурных перехода: при  $-55$ ,  $70$  и  $90^\circ$ . Переход при  $90^\circ$  обусловлен «размораживанием» сегментальной подвижности макромолекул ПВХ и связан с переходом из стеклообразного в высокоэластическое состояние. Переход при  $-55^\circ$  наблюдался несколькими исследователями, однако его интерпретация остается спорной. Вудворт и Заузер [9] считают, что он обусловлен вращением небольших элементов основной цепи, содержащих несколько атомов углерода, другие исследователи [6] полагают, что он обусловлен валентными колебаниями  $\text{C} - \text{Cl}$ . Переход при  $70^\circ$  ранее при исследовании динамических механических свойствах ПВХ не проявлялся. В наших экспериментах он был определен по изменению температурного коэффициента скорости звука. Природа этого, видимо релаксационного, перехода нам не ясна. При введении в ПВХ нитрильного каучука оба высокотемпературных перехода (при  $90$  и  $70^\circ$ ) смещаются в сторону более низких температур. В качестве примера на рис. 2 приведена зависимость  $\operatorname{tg} \delta$  и  $C$  от температуры для композиции, содержащей 50 вес. ч. СКН-40 и 100 вес. ч. ПВХ. Температурный переход при  $11^\circ$  на этом графике соответствует температуре стеклования  $T_c$ . На основании аналогичных измерений была построена зависимость  $T_c$  для системы ПВХ — СКН-40 и температуры второго высокотемпературного перехода  $T_2$  (у чистого ПВХ он равен  $70^\circ$ ) от содержания СКН-40 (рис. 3). Сильное снижение  $T_c$  и  $T_2$  с ростом концентрации СКН, несомненно, указывает на то, что в данном случае имеет место химическая пластификация межмолекулярного типа, обусловленная уменьшением величины межмолекулярного взаимодействия макромолекул ПВХ.

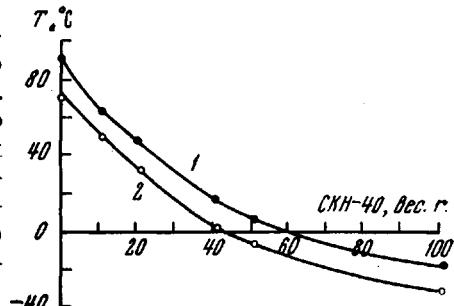


Рис. 3. Влияние состава смеси ПВХ — СКН-40 на температуры переходов: 1 —  $T_c$ ; 2 —  $T_2$

Авторы выражают благодарность П. В. Козлову и Б. П. Штаркману за ценные замечания при обсуждении результатов.

### Выводы

1. Изучены динамические свойства чистого и пластифицированного нитрильным каучуком поливинилхлорида (ПВХ).
2. Получены новые сведения о механизме пластификации ПВХ.
3. Показано, что при малых концентрациях СКН-40 процесс пластификации приводит к некоторому упорядочению и более плотной упаковке макромолекул ПВХ.
4. Обнаружен новый температурный переход в чистом ПВХ, находящийся на 20° ниже его температуры стеклования.

Научно-исследовательский институт  
пластиических масс

Поступила в редакцию  
1 III 1967

### 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. А. Г. Кронман, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 8, 1703, 1966.
4. Ю. В. Зеленев, Г. М. Бартенев, Г. К. Демишев, Заводск. лаб., 29, 868, 1963.
5. И. И. Перепечко, Л. А. Бодрова, Высокомолек. соед., Б9, 116, 1967.
6. G. Pezzin, A. Pagliari, Chimica e industria, 48, 458, 1966.
7. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Р. М. Анисимова, А. И. Ананьева, Докл. АН СССР, 135, 357, 1960.
8. П. В. Павлов, Р. А. Анисимова, А. Н. Перепелкин, Высокомолек. соед., 4, 124, 1962.
9. J. A. Sauer, A. E. Woodward. Rev. Mod. Phys., 32, 88, 1960.

УДК 678.43 : 678.01 : 53

### О ПРИРОДЕ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ МАКСИМУМОВ МЕХАНИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ САЖЕНАПОЛНЕННЫХ РЕЗИН

*Н. М. Лялина, Ю. В. Зеленев, Г. М. Бартенев*

Известно, что изучение релаксационных процессов полимеров позволяет получить ценные сведения об их структуре. Так как природа взаимодействия сажи с полимером изучена недостаточно, представляло интерес исследовать процессы механической релаксации в вулканизатах каучуков, наполненных сажами с модифицированными поверхностями, с целью установления их молекулярного механизма.

Определение амплитуды деформации  $D$  и коэффициента механических потерь  $\alpha$ , подсчитываемого по петлям гистерезиса, проводилось на динамическом приборе в интервале температур — 75—110° и при частотах 0,1 и 1 колебаний/мин методом, описанным в работе [1].

Исследовали резины на основе бутадиенстирольного каучука (БСК) марки Юропрен-1500, наполненные сажами: печной активной типа ХАФ, марки Вулкан-3 (В-3), той же сажей, гидрированной (В<sub>гидр</sub>) и той же сажей, частично графитированной (В<sub>граф</sub>), а также термической графитированной типа ФТ. Физико-химические характеристики указанных саж описаны ранее [2]. Сажи вводили в каучук при обработке смеси на вальцах в количестве 20 и 50 вес. ч. на 100 вес. ч. каучука. Поверхность сажи В-3 весьма неоднородна энергетически и содержит в ряду исследованных саж наиболее активные центры адсорбции. Гидрирование сажи приводит к энергетически