

УДК 678.01:53:678.743

**О СВЯЗИ МЕЖДУ СТРУКТУРОЙ И СВОЙСТВАМИ
ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА**

Б. П. Штаркман, Т. Л. Яцынина, В. Л. Балакирская

Основные представления о структуре пластифицированного поливинилхлорида (ПВХ) сложились в результате исследования его механических свойств. Отсутствие обратимой деформации даже при сравнительно большой концентрации пластификатора объяснялось наличием трехмерной сетки [1]. Было высказано предположение, что узлами этой сетки являются кристаллиты [2]. Такая картина вполне удовлетворительно объясняла механические свойства пластифицированного ПВХ, однако было найдено [3], что в зависимости от концентрации пластификатора происходит изменение механических свойств, не находящее даже качественного объяснения на основе указанных соображений. В частности, существующие представления не позволяют объяснить S-образную форму кривой, выражющей зависимость модуля упругости от концентрации пластификатора. Поскольку можно предполагать, что такой характер концентрационной зависимости модуля связан со структурными изменениями, нам представлялось целесообразным исследовать параллельно с механическими свойствами пластифицированного ПВХ и некоторые другие его свойства, чувствительные к структуре. В частности, нами было обращено внимание на свойства, связанные с переносом вещества: газопроницаемость, электропроводность, скорость диффузии красителей и скорость экстрагирования пластификатора. Некоторые из этих свойств были изучены разными авторами [4—6], но поскольку все работы выполнялись на разных объектах, а образцы получали в разных условиях, нам пришлось повторить некоторые из этих исследований, чтобы получить сопоставимые результаты. Кроме того, нам казалось целесообразным сопоставить между собой отдельные известные из литературы факты и попытаться объяснить их с общих позиций.

Экспериментальная часть

Для исследования был использован промышленный эмульсионный ПВХ с молекулярным весом $\sim 150\ 000^*$. В качестве пластификатора использовали диоктилфталат (ди-2-этилгексилфталат).

Образцы для исследования были получены нагреванием дисперсии ПВХ в диоктилфталате при 160 — 180° в течение 10 мин. в специальной форме. В отдельных случаях образцы прессовали при давлении $10\ kG/cm^2$ и температуре 180° из смеси ПВХ—диоктилфталат. Часть образцов, полученных прессованием, отжигали при 80° в течение 4 час. с последующим медленным охлаждением.

Газопроницаемость пленок измеряли на приборе Рейтлингера. Электропроводность измеряли стандартным методом [7].

Для определения скорости диффузии красителя в чашки Петри тонким слоем наливали 1%-ный раствор красителя (бриллиантового зеленого) и в него осторожно погружали цилиндрические образцы высотой и диаметром 1 см. Через определенное время из каждой чашки вынимали по одному образцу из середины цилиндра па-

* Зольность — 0,24%; щелочность — 0,02%; константа Фикентчера — 74,7.

параллельно высоте вырезали тонкую пластинку, на которой определяли толщину окрашенного слоя. Модуль упругости определяли по методу, описанному в работе [3], на консистометре Хеплера за 60 сек.

Для определения скорости экстрагирования пластификатора применяли образцы шириной 1 см, длиной 2 см и толщиной 0,1 см. Экстрагирование производили метанолом при комнатной температуре. Через каждый час вынимали по одному образцу, который сушили перед взвешиванием в течение 24 час.

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведены концентрационные зависимости газопроницаемости пленок, полученных разными способами. Как видно, газопроницаемость пленок, полученных различными методами, при концентрации полимера ниже 50% не зависит от способа получения пленок. При более высоких концентрациях характер кривых различен. Аналогичных выводов о зависи-

мости электро проводности от предыстории образца сделать нельзя ввиду недостаточной точности метода определения, хотя все же видно, что кривые для разных образцов не совпадают.

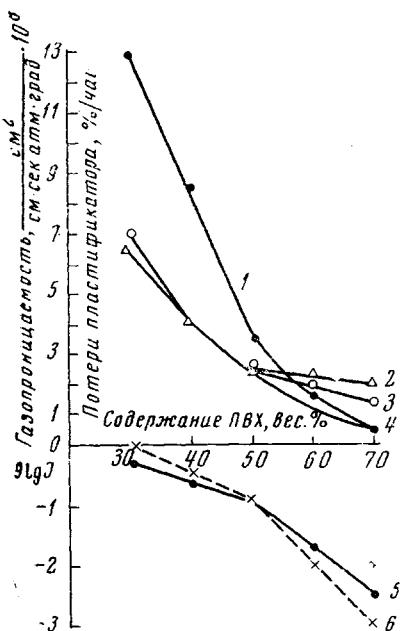


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость скорости экстрагирования пластификатора (метанол, 20°, время экстракции 5 час.) (1), газопроницаемости (2—4) и логарифма удельной объемной электропроводности $\lg J$ (5—6) от концентрации полимера. Образцы получали: 2, 5 — в форме, 3 — отжигом, 4, 6 — прессованием

Рис. 2. Зависимость скорости диффузии красителя (1), модуля упругости (2) и температуры стекловидного состояния T_c (3) от концентрации полимера

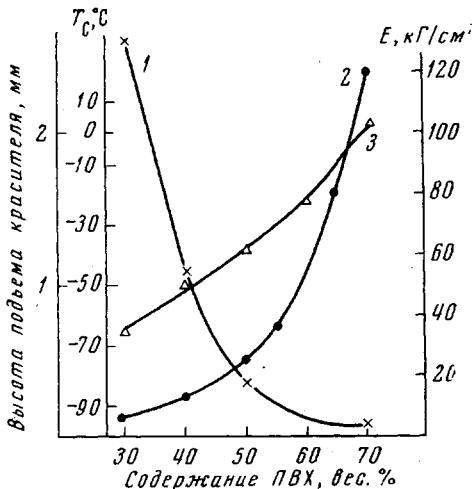


Рис. 2

Приведенные на рис. 1—2 концентрационные зависимости имеют некоторые общие черты. Газопроницаемость, скорость диффузии красителя и скорость экстрагирования для пленок с меньшим содержанием полимера уменьшаются более резко с повышением концентрации полимера, чем для пленок с большим содержанием полимера. Кривые концентрационной зависимости модуля Юнга имеют обратный характер, аналогичный полученному в работе [4]. На всех приведенных зависимостях имеется изгиб в области концентрации 50—55%.

Нелинейный характер зависимости газопроницаемости и электропроводности от содержания пластификатора в ПВХ соответствует ранее полученным в разных работах данным. Однако поскольку наши данные получены на одном и том же полимере и на образцах, изготовленных одним и тем же

методом, удалось показать, что перегибы на концентрационных зависимостях лежат при приблизительно одинаковых значениях концентрации пластификатора.

Было отмечено [4], что резкое увеличение электропроводности при 20%-ном содержании пластификатора (трикрезилфосфата) в работе [5], можно объяснить переходом из стеклообразного в высокоэластическое состояние.

Авторы работы [6] связывают появление изгиба на кривой, описывающей зависимость газопроницаемости от концентрации пластификатора, с физическим состоянием системы.

Существенное возражение против того, что в пластифицированном ПВХ резкое изменение электропроводности, газопроницаемости или других диффузионных характеристик связано именно с переходом в высокоэластическое состояние, возникает из сопоставления концентрационных зависимостей этих величин с концентрационной зависимостью температуры стеклования (рис. 2, кривая 3). Действительно, легко убедиться, что концентрации полимера 50—55% соответствуют температуре стеклования от —40 до —30°. Таким образом, все измерения проводили значительно выше температуры стеклования, и перегибы на кривых нельзя объяснить переходом в высокоэластическое состояние.

Объяснение, по нашему мнению, надо искать в структуре пластифицированного ПВХ. Прежде всего необходимо учитывать, что в классической теории диффузионных процессов подразумевается, что полимер обладает полностью однородной изотропной структурой. Тем не менее в случае реальных полимеров такая идеальная структура встречается, по-видимому, очень редко. Даже в полностью аморфных полимерах структура неоднородна и может содержать различного вида микропустоты [8—9].

В пластифицированном ПВХ структура по целому ряду признаков не может рассматриваться как однородная. Более того, в некоторой области концентраций пластификатора она, по-видимому, не является однофазной.

Рассмотрим детально возможные изменения структуры ПВХ при изменении концентрации пластификатора. Известно, что даже в разбавленных растворах ПВХ образует довольно прочные ассоциаты макромолекул, обнаруживаемые при исследовании вязкости, светорассеяния, осмотического давления и седиментации [10, 11]. На основании имеющихся данных можно прийти к заключению, что эти ассоциаты представляют собой довольно плотные анизодиаметрические образования. Их размер и прочность связи макромолекул зависят от растворяющей способности пластификатора [12]. Выше некоторой концентрации (для ПВХ она составляет около 2% полимера) охлаждение раствора приводит к застудневанию [3]. Причиной застудневания является образование пространственной сетки. В настоящее время еще нет экспериментальных данных, которые позволили бы установить, является пространственная сетка коагуляционной или конденсационной структурой в том смысле, какой придает этим понятиям физико-химическая механика [13]. Оставляя в стороне вопросы выделения новой фазы, на основании изложенных выше фактов можно лишь утверждать, что пространственная сетка в пластифицированном ПВХ не является чисто молекулярной, как это предполагалось [2, 3], а построена из агрегированных в пачки макромолекул. Это заключение обосновывается хотя бы тем, что в период, предшествующий застудневанию, раствор содержит уже значительное количество агрегатов, количество и размер которых с понижением температуры увеличиваются.

Если концентрация полимера не очень велика, то пространственная сетка геля, построенная из фибриллярных образований (пачек макромолекул), должна представлять собой каркас, обусловливающий механические свойства геля. При этом жидккая часть системы, представляющая собой либо чистый пластификатор, либо очень разбавленный раствор низкомолекулярных фракций полимера в пластификаторе [14—16], является сплош-

ной фазой, в которую погружена довольно редкая фибриллярная сетка полимерной фазы*.

По мере увеличения концентрации полимерной фазы объем фибриллярных образований, из которых слагается пространственная сетка, увеличивается, а объем жидкой фазы уменьшается, хотя она и сохраняет сплошность. Однако выше некоторой концентрации полимера, когда объем жидкой фазы становится по величине близким к объему полимерной фазы, неизбежно должно произойти нарушение ее сплошности. В результате этого жидкая фаза оказывается разделенной на отдельные замкнутые области.

Такая картина отвечает (по крайней мере в морфологическом отношении) конденсационным структурам первого и второго рода по П. А. Ребиндеру [13].

Преобладание того или иного типа структуры, зависящее от концентрации системы, может быть, по-видимому, легко обнаружено путем изучения транспортных процессов. Действительно, на зависимостях газопроницаемости, электропроводности, скорости экстракции пластификатора и скорости диффузии красителя от концентрации полимера можно выделить две области, отличающиеся наклоном кривых (рис. 1, 2).

Такого рода закономерность легко объясняется изложенными выше соображениями. До тех пор, пока жидкая фаза остается сплошной, перенос диффундирующего вещества осуществляется главным образом через нее. Поскольку вязкость жидкой фазы намного ниже вязкости полимерной фазы, то и транспортные процессы протекают значительно быстрее. Это же соображение относится и к экстракции пластификатора растворителями.

Приведенная выше схема структуры, естественно, в известной мере идеализирована. Понятно, что в области концентраций 50—55% нет резкого изменения характера структуры. В этой области может встречаться смешанная структура, содержащая участки обоих типов. Поэтому граница между рассмотренными выше областями довольно размыта.

Реальная структура может быть более сложной, поскольку в зависимости от способа получения пластифицированной системы в ней могут сохраняться в известной мере следы исходной глобуллярной структуры ПВХ [17].

Предложенная схема структуры пластифицированного ПВХ в разных областях концентраций полимера построена на основе косвенных данных и, естественно, желательно подтверждение ее прямыми структурными методами.

Выходы

1. Изучено влияние концентрации поливинилхlorida (ПВХ) в системе ПВХ — пластификатор на газопроницаемость, электропроводность, скорость экстрагирования пластификатора, скорость диффузии красителя и модуль упругости.

2. При рассмотрении концентрационных зависимостей указанных свойств системы ПВХ — пластификатор можно выделить две области, резко отличающиеся наклоном кривых. Такого рода закономерность связана с изменением структуры пластифицированного ПВХ.

3. Структура системы ПВХ — пластификатор различна в двух областях концентраций ПВХ. При концентрации ПВХ ниже 50% структура системы представляет собой фибриллярную сетку, погруженную в сплош-

* Следует иметь в виду, что термин «полимерная фаза» является условным, поскольку фибриллярные образования состоят не только из макромолекул ПВХ, но содержат и пластификатор. Природа связи между ними может быть различной, и в рамках данного сообщения нет возможности рассматривать этот вопрос.

ную жидкую фазу. При более высоких концентрациях структура состоит из слившихся фибрill с каплеобразными замкнутыми включениями, т. е. имеет разобщенную жидкую фазу.

Поступила в редакцию
30 XII 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Aiken, T. Alfrey, A. Jansen, H. Mark, J. Polymer Sci., **2**, 198, 1947.
2. T. Alfrey, N. Wiederhorn, R. Stein, A. Tobolsky, Industr. and Engng Chem., **41**, 211, 1949.
3. A. T. Walter, J. Polymer Sci., **13**, 207, 1954.
4. W. Knappé, Z. Angew. Phys., **6**, 97, 1954.
5. F. Würstlin, Kunststoff-Technik, **11**, 269, 1941.
6. С. И. Соколов, С. А. Рейтлингер, Р. И. Фельдман, Коллоидн. ж., **19**, 624, 1957.
7. ГОСТ № 5960-51 Определение удельного объемного электрического сопротивления непластифицированного ПВХ на установке ИК-62.
8. G. V. Schulz, P. Gerens, Z. phys. Chem., **7**, 182, 1956.
9. P. Mears, J. Polymer Sci., **27**, 391, 1958.
10. P. Doty, H. Wagner, S. Singer, J. Phys. Coll. Chem., **51**, 32, 1957.
11. J. Hengstenberg, E. Schuch, Makromolek. Chem., **74**, 55, 1964.
12. В. П. Штаркман, Т. Л. Яцынина, В. Л. Балакирская, Высокомолек. соед., **Б11**, 412, 1969.
13. П. А. Ребиндер, И. Н. Владавец, Материалы конференции по физико-химической механике, Проблемы физико-химической механики дисперсных и полистых структур и материалов, изд-во «Зинатне», 1967, стр. 5.
14. С. А. Гликман, Уч. зап. Саратовского ун-та, **18**, 10, 1949.
15. С. П. Папков, Коллоидн. ж., **19**, 333, 1945.
16. И. А. Мухина, Б. П. Штаркман, Коллоидн. ж., **29**, 231, 1967.
17. И. А. Мухина, Б. П. Штаркман, Сб. Механизм процессов пленкообразования из полимерных растворов и дисперсий, изд-во «Наука», 1966, стр. 124.

CORRELATION BETWEEN STRUCTURE AND PROPERTIES OF PLASTICIZED POLYVINYLCHLORIDE

B. P. Shtarkman, T. L. Yatsynina, V. L. Balakirskaya

Summary

Effect of PVC content in the system PVC-plasticizer on gas-permeability, electroconductivity, rate of plasticizer extraction, rate of dye diffusion and elasticity modulus has been investigated. Two regions with sharply different slopes of the curves can be observed on the concentration dependences. The phenomena is related to change in PVC structure. At PVC concentration below 50% the system consists of fibrillar network immersed into continuous liquid phase. At the higher concentrations the structure is made up of sticked fibrillae with bubble-like inclusions and thus has discrete a liquid phase.
