

УДК 678.743:620.17:66.063.72

**ПЛАСТИФИКАЦИЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА И ВРЕМЕННАЯ
ЗАВИСИМОСТЬ ПРОЧНОСТНЫХ СВОЙСТВ
ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО ПРОДУКТА**

M. A. Натов, T. S. Ганчева

Под пластификацией полимеров следует понимать повышение подвижности макромолекул, их сегментов или агрегатов при добавлении к ним низкомолекулярных пластификаторов [1—8]. В зависимости от химического состава и особенно от полярности пластификатора и полимера пластифицирующий эффект может зависеть от мольного содержания пластификатора, согласно правилу Журкова [9—11], или от объемного содержания пластификатора, согласно правилу Каргина — Малинского [12]. Особый вклад в изучение пластификации полимеров внесло открытие Козловым и Каргиным с сотр. двух различных механизмов пластификации. Согласно их представлениям пластификацию можно разделить на межпачечную и внутрипачечную. Характер пластификации определяется способом распределения пластификатора в полимере [13—15]. Это естественное следствие теории пачечного строения полимеров, которая подтверждается многочисленными экспериментами в последнее время [16—19].

Образование элементарных надмолекулярных агрегатов в полимерах, глобул или пачек, рассматривается как результат стремления макромолекул уменьшить поверхностную энергию [19, 20]. Следовательно, поверхность этих элементарных агрегатов будет проявлять свойства, характерные для межфазной поверхности, например, повышенную адсорбционную способность. При введении пластификаторов в полимер их распределение на поверхности или внутри агрегатов определяется изменением свободной энергии системы. При межпачечном распределении уменьшается свободная поверхностная энергия, а при внутрипачечном — увеличивается энтропия системы [5].

Это говорит о наличии двух одновременно конкурирующих процессов, в которых между чистой межпачечной и внутрипачечной пластификацией ожидаются многочисленные переходные состояния. Результат зависит от соотношения изменений этих двух видов энергии, которые, в свою очередь, определяются химическим составом и структурой двух компонентов. Кроме того, можно ожидать, что один и тот же пластификатор при небольших концентрациях может действовать как межпачечный, а при больших — как внутрипачечный. Важнейший результат пластификации заключается в изменении физико-механических и других свойств материала. Как показали первые исследования [21—24], межпачечная пластификация резко повышает прочность полимера на разрыв. Следует ожидать аналогичного эффекта и для временной зависимости прочности. Для проверки этих возможностей мы исследовали действие некоторых часто применяемых в практике пластификаторов в широком диапазоне концентраций.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования применяли поливинилхлорид — продукт эмульсионной полимеризации (марки «GN», производства Государственных химических заводов им. Карла Маркса в с. Девне, Болгария). Его свойства приведены в табл. 1.

Для полного удаления эмульгатора и других растворимых примесей полимер был экстрагирован горячей водой и этиловым спиртом.

В качестве пластификатора были использованы вещества, обычно применяемые в практике изготовления композиций на основе поливинилхлорида, основные свойства которых приведены в табл. 2.

Было исследовано пластифицирующее действие и некоторых наиболее употребляемых в практике стабилизаторов, химически чистого стеарата свинца и адваштаба BC-26 производства Deutsche Advance Produktion (ГДР) химического состава R—Ba—R

R—Cd—R ского состава | . Поливинилхлорид, применявшийся для исследования, тщательно перемешивали в фарфоровой шариковой мельнице в течение 4 час. с целью получения постоянного молекулярно-весового распределения.

Для достижения однородности композиции смеси готовили введением в полимер предварительно растворенных в эфире стабилизатора и пластификатора с последующим испарением эфира в вакууме при остаточном давлении 4 мм и 60° в течение 40 мин. После этого смесь снова перемешивали в фарфоровой шариковой мельнице в течение 60 мин.

Образцы готовили в виде таблеток (толщиной 4 мм, диаметром 6 мм) и пленок (толщиной 1 и 4 мм) на прессе под давлением 120 кГ/см² с последующим обогревом. Во время прессования поддерживали температуру 160—162°, время предварительного прессования составляло 10 мин., окончательного прессования — 5 мин. Пресс-форму охлаждали под давлением со скоростью

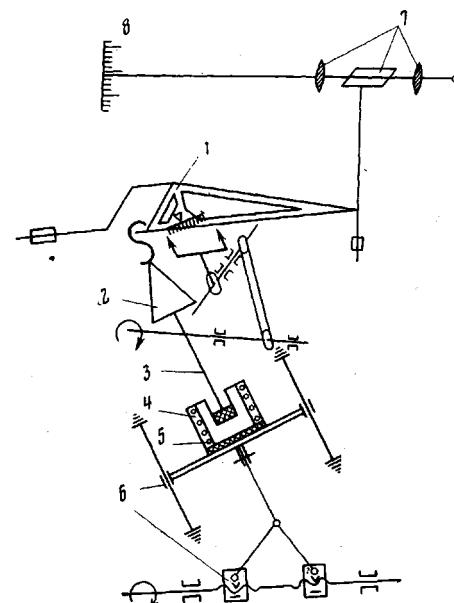


Рис. 1. Кинематическая схема прибора:

1 — коромысло; 2 — чашка; 3 — пuhanсон; 4 — обра-
зец; 5 — термостат; 6 — подъемное устройство; 7 —
оптическая система; 8 — шкала

20 град/мин. Готовые образцы подвергали дальнейшему нагреванию в термошкафу при 120° в течение 2 час., после чего их охлаждали со скоростью 10 град/час.

Измерение зависимости деформации от температуры производили на динамометрических весах Каргина, специально построенных для этой цели. Схема прибора показана на рис. 1. Для этого прибора характерен очень маленький вес коромысла

Таблица 1

Характеристика поливинилхлорида

Основные свойства	Показатели
Термоустойчивость при 170° С	21 мин.
Содержание эмульгатора	3,1%
Содержание низкомолекулярных фракций	20,6%
Общее содержание хлора	58,9%
pH водного раствора	7,7

(300 г), что обеспечивает меньшее собственное сопротивление. Минимальная измеримая деформация равна одному микрону, что составляет 0,025% от деформации образца. Ее измеряли через 10 сек. после нагружения с давлением 50 г/мм². Скорость повышения температуры образца — 1 град/мин.

Таблица 2
Характеристика пластификаторов [25—28]

Основные показатели	Дибутилфталат	Диоктилфталат	Трикрезилфосфат	Диоктиладипат	Хлорированный дифенил (солов)
Молекулярный вес	278	278,16	368	370,56	326,5
Плотность, $\Gamma/\text{см}^3$	1,06	0,986	1,172	0,924	—
Коэффициент рефракции	1,492	1,486	1,555	1,446	—
Вязкость, <i>пузы</i>	0,17	0,72	0,64	0,137	—
Температура кипения при давлении 20 $\text{мм}, ^\circ\text{C}$	200	255	275	214/5 мм	282

Разрывную прочность пленок определяли на аппарате типа Шоппер по стандарту БГС 2990-57. Временная зависимость прочности была определена при мгновенном воздействии постоянного нагружения в воздушной среде при 20° . Удельный вес определяли пикнометрическим методом.

Обсуждение результатов

Для проверки пластифицирующего действия стабилизаторов сначала были получены термомеханические кривые чистого поливинилхлорида и его смесей со стабилизаторами. При этом оказалось, что исследованные стабилизаторы ведут себя как идеальные межпачечные пластификаторы (рис. 2). Возможно, этот факт свидетельствует о том, что упомянутые стабилизаторы распределяются между пачками полимера, и их стабилизирующий эффект будет частичным. Следует ожидать, что стабилизаторы, которые распределяются внутри пачек (между макромолекулами) поливинилхлорида будут оказывать значительно лучшее стабилизирующее действие.

Далее, при проведении всех остальных исследований в композицию добавляли 0,5 вес.% адваштаба ВС-26 и исследовали дополнительное изменение температуры стеклования (T_c) и температуры текучести (T_t) в результате добавления пластификатора. Определенные по термомеханическим кривым T_c и T_t показаны на рис. 3, 4 как функция объемной концентрации пластификатора. Как видно из приведенных данных, T_c поли-

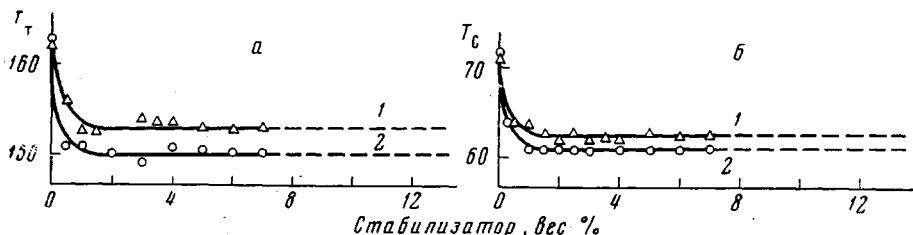


Рис. 2. Зависимость температуры текучести поливинилхлорида (а) и температуры стеклования (б) от содержания стабилизатора:

1 — стеарат свинца, 2 — адваштаб ВС-26

винилхлорида уменьшается, проходит через минимум и вновь возрастает при увеличении содержания пластификатора. Так, например, для хлорированного дифенила (солова) этот минимум появляется при 0,05 об.%, для трикрезилфосфата — при 0,25 об.%, для диоктиладипата — при 0,84 об.% и только при пластификации дибутилфталатом T_c понижается без появления минимума. В последнем случае, однако, до содержания пластификатора в количестве 1% T_c почти не изменяется, а в интервале от 1 до 2% резко снижается.

Появление минимума при малых концентрациях пластификатора можно объяснить, допуская, что первоначально молекулы пластификатора

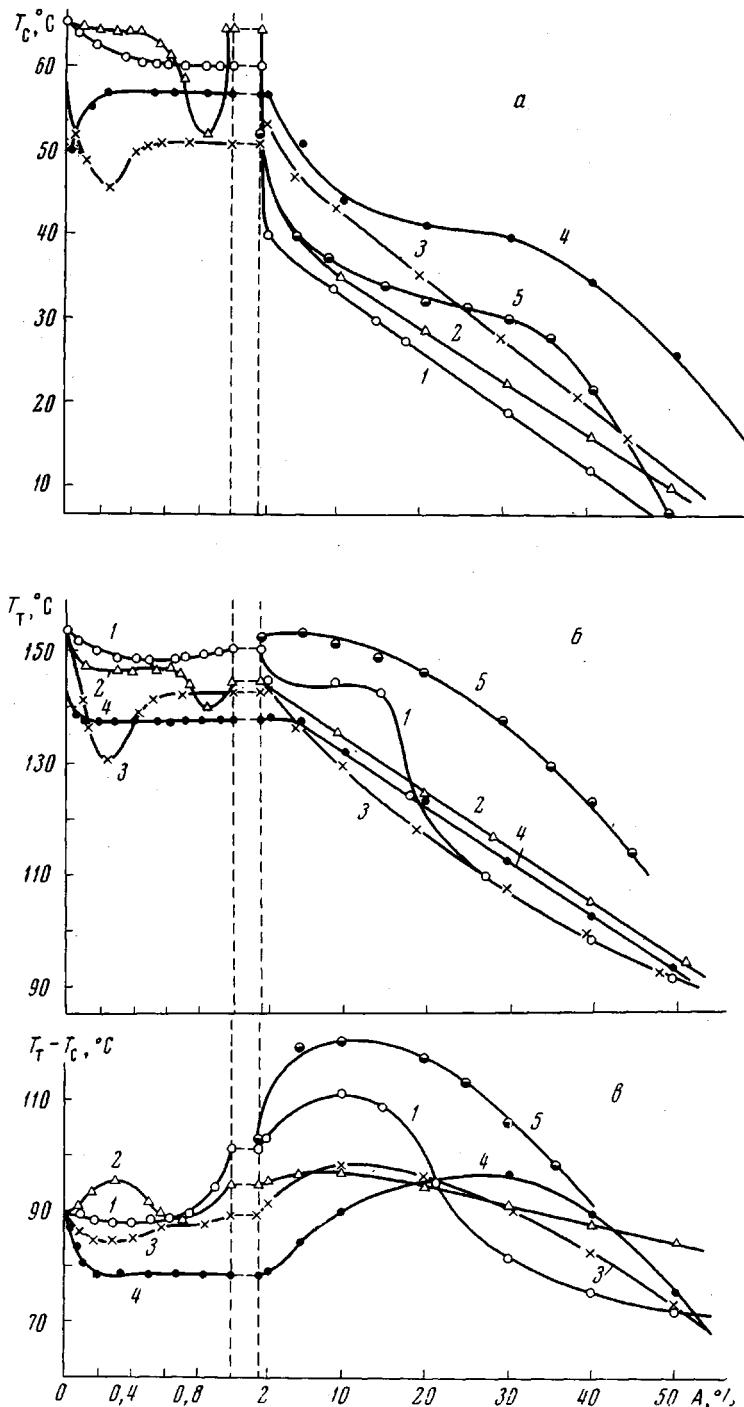


Рис. 3. Зависимость температуры стеклования (T_c) (а), температуры текучести (T_t) (б) и интервала высокоэластичности ($T_t - T_c$) (в) смесей поливинилхлорида от объемной концентрации пластификатора (A):

1 — дибутилфталат; 2 — диоктиладипат; 3 — трикрезилфосфат; 4 — хлорированный дифенил (солов); 5 — диоктилфталат

сорбируются исключительно поверхностями пачек, повышая их подвижность. Только при высоких концентрациях пластификатора, если он совместим с полимером, его молекулы проникают внутрь пачек, способствуя проявлению молекулярной и сегментальной подвижности полимера. Групповая самодиффузия объединенных в пачке макромолекул уменьшается и наступает их индивидуальное перемещение. Так как вероятность одностороннего передвижения значительного числа неагрегированных

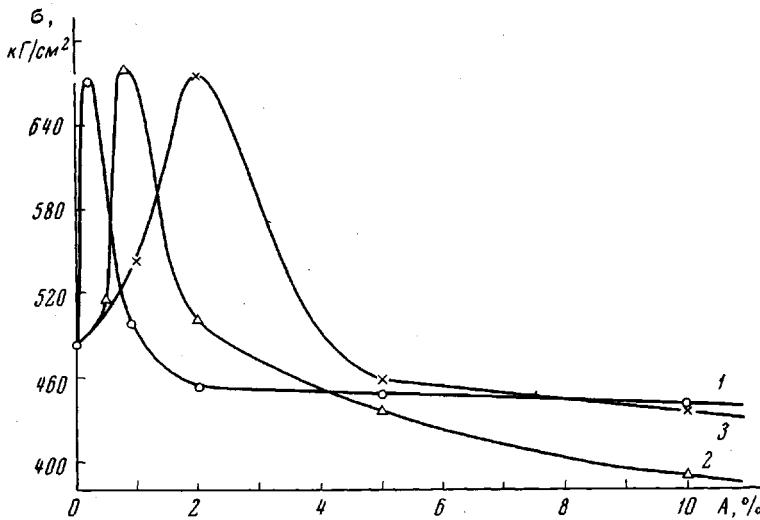


Рис. 4. Изменение прочности на разрыв поливинилхлорида в зависимости от объемной концентрации пластификатора (A):
1 — трикрезилфосфат; 2 — диоктиладипат; 3 — дибутилфталат

макромолекул несравненно меньшие вероятности одностороннего передвижения пачек, следует ожидать суммарного уменьшения подвижности, т. е. появления некоторого повышения T_c . Аналогичны и изменения T_t (рис. 4), которые можно объяснить таким же образом.

Эти данные получены в результате многократного определения термомеханических кривых поливинилхлоридных композиций, причем средняя ошибка при определении T_c не превышала $\pm 2^\circ$, а средняя ошибка при определении T_t составляла не более $\pm 4^\circ$, что значительно меньше, чем наблюдаемые изменения этих величин при изменении содержания пластификатора. Интервал высокоэластичности (рис. 3, в) при содержании пластификатора менее 1% обнаруживает нелинейную зависимость от концентрации. При высокой концентрации интервал высокоэластичности изменяется обычным образом: нарастает до максимума, соответствующего определенной концентрации для каждого пластификатора, а затем уменьшается.

Известно, что при небольших концентрациях пластификатора в поливинилхлориде [21—24] прочность полимера увеличивается и проходит через максимум, а его удельный вес возрастает. Несомненно, этот факт связан с характерным взаимным расположением молекул пластификатора и полимера. Нами проведены исследования показателей прочности поливинилхлоридных смесей с различным содержанием упомянутых пластификаторов. Оказалось, что при наибольшем эффекте межпачечной пластификации (появление минимума T_c и T_t) происходит резкое повышение прочности на разрыв поливинилхлорида. На рис. 4 показаны полученные нами результаты по измерению прочности на разрыв, причем каждая точка является средней из двадцати измерений. Зависимости прочности на разрыв от концентрации пластификатора соответствуют изменениям удель-

ного веса полимерной композиции (рис. 5). Ясно, что межпачечная пластификация благоприятствует более плотному взаимному расположению молекулярных пачек. Известно, что прочностные свойства полимера нельзя полностью охарактеризовать прочностью на разрыв, необходимо определить зависимость долговечности от напряжения [29]. В литературе не имеется достаточно данных о влиянии пластификатора на температурно-временную зависимость прочности полимеров. В связи с этим мы исследовали временную зависимость прочности поливинилхлорида при различном содержании пластификаторов.

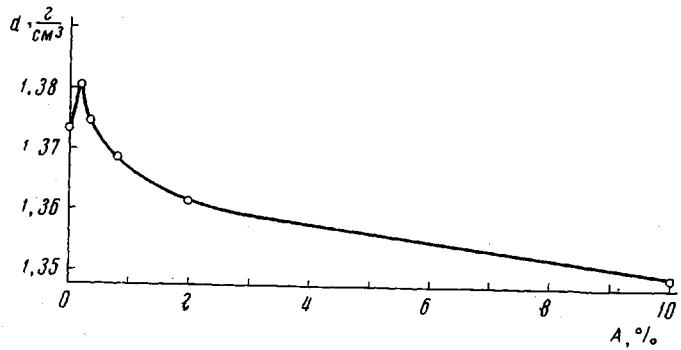


Рис. 5. Изменение удельного веса в зависимости от содержания трикрезилфосфата (A)

Заранее следует отметить, что временная зависимость прочности пластифицированного и непластифицированного поливинилхлорида имеет сложный S-образный характер. Это наблюдалось нами и раньше при исследовании прочности полиэтилена [30] и полипропилена [31]. Наиболее простая временная зависимость прочности поливинилхлорида наблюдается при введении дибутилфталата (рис. 6, а).

С увеличением содержания пластификатора до 2% (это соответствует точке излома на кривых, приведенных на рис. 3, а) долговечность сильно нарастает, после чего начинает быстро падать. Ясно, что в исследуемых границах долговечности дибутилфталат может многократно повысить срок эксплуатации соответствующим образом пластифицированного поливинилхлорида. Немного более сложной является временная зависимость прочности при увеличении содержания других пластификаторов. Так, например, при изменении концентрации диоктиладипата (рис. 6, б) долговечность нарастает только при низких напряжениях (самый большой наклон имеет кривая 3 на рис. 6, б), что при напряжении менее 500 кГ/см^2 обуславливает самую большую долговечность. При увеличении содержания пластификатора более 5% долговечность образцов в значительной степени уменьшается.

Аналогичны и изменения временной зависимости прочности при добавлении к поливинилхлориду трикрезилфосфата (рис. 6, в). При содержании пластификатора 0,25% (соответствующего появлению минимума на кривых, приведенных на рис. 3, а) долговечность изменяется наиболее быстро в зависимости от напряжения и становится значительно большей, чем долговечность чистого полимера только при напряжении 400 кГ/см^2 .

Ввиду того, что полимерные изделия применяются при значительно более низких напряжениях, ясно, что максимальной долговечностью будет обладать поливинилхлорид, пластифицированный по межпачечному механизму. В опытах по определению долговечности постоянное напряжение прикладывается мгновенно. При определении прочности на растяжение напряжение постепенно нарастает до предельной величины. В этом случае долговечность будет определяться верхним пределом интеграла, назы-

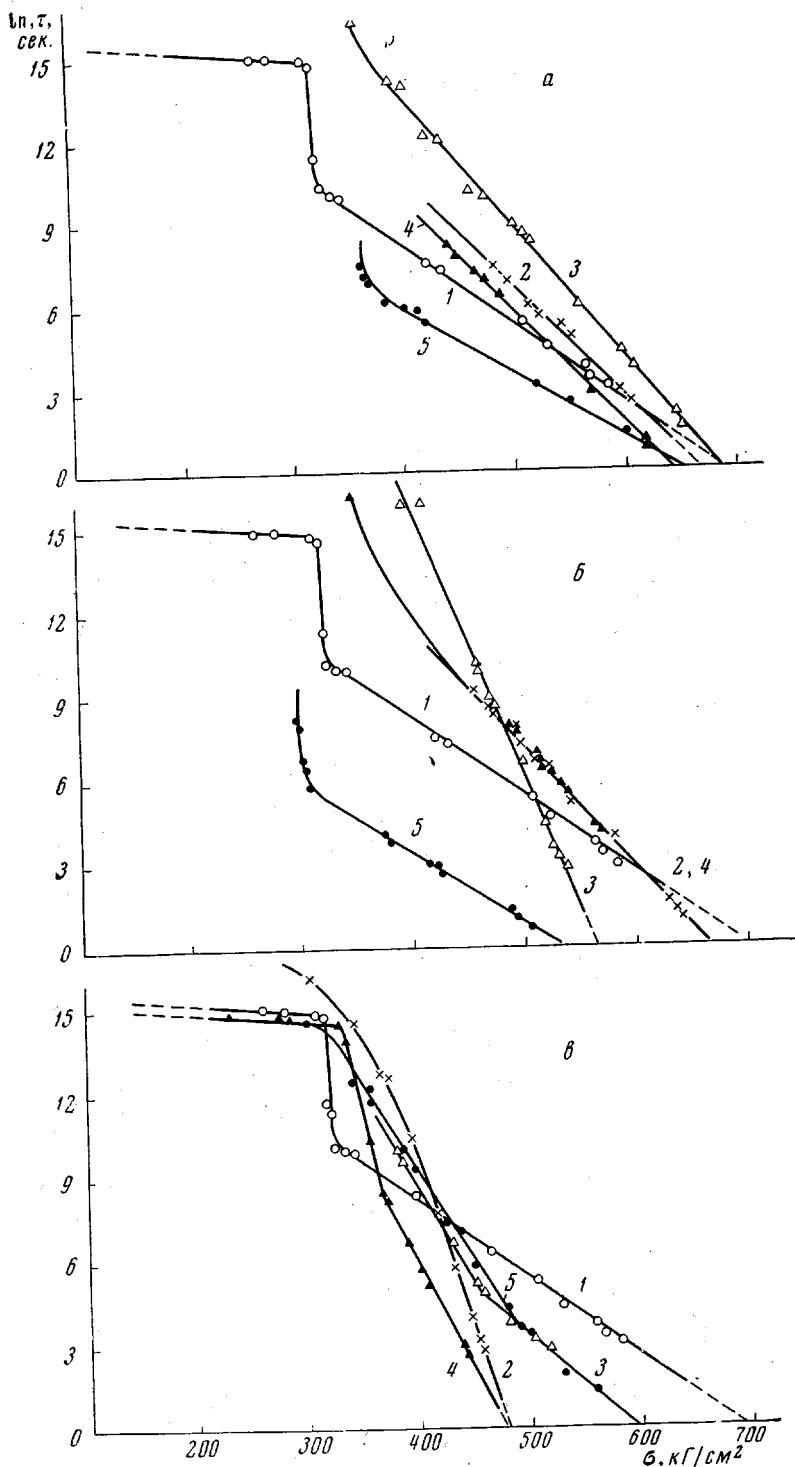


Рис. 6. Зависимость долговечности полихлорвинала от приложенного напряжения:

1 — поливинилхлорид без пластификатора; 2 — поливинилхлорид с 1; 5 и 10% ДБФ (а); с 0,5; 0,84; 5 и 10% ДОА (б), с 0,25; 0,8; 2 и 10% ТКФ (в) соответственно

ваемого критерием Бейли [32]:

$$\int_0^{t_p} \frac{dt}{\tau[\sigma(t)]} = 1,$$

где $\tau[\sigma(t)]$ — долговечность образца при постоянном напряжении, равном мгновенному значению $\sigma(t)$, t_p — время до разрыва.

Выводы

1. Установлено, что стабилизаторы поливинилхлорида, в частности стеарат свинца и ВС-26, проявляют себя как межпачечные пластификаторы. Высказано предположение, что с помощью термомеханических кривых можно контролировать распределение стабилизатора в поливинилхлориде и таким образом судить о механизме его действия.

2. Установлено, что пластификаторы дигидрофталат, трикрезилфосфат и диоктилдипинат при малых концентрациях действуют как межпачечные, а при больших концентрациях — как внутрипачечные пластификаторы.

3. Исследована временная зависимость прочности поливинилхлорида, содержащего различные количества пластификатора, и установлено, что межпачечная пластификация повышает долговечность полимера, а внутрипачечная понижает. Повышение долговечности является специфическим для каждого пластификатора.

Софийский химико-технологический
институт, Болгария

Поступила в редакцию
28 XI 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во «Химия», 1967, стр. 205.
2. Р. М. Асимова, В. Н. Егорова, П. В. Козлов, Р. М. Лившиц, З. А. Роговина, Сб. Целлюлоза и ее производные, Изд-во АН СССР, 1963, стр. 100.
3. П. В. Козлов, Р. М. Асимова, А. Н. Перепелкин, Высокомолек. соед., 4, 124, 1962.
4. В. А. Каргин, П. В. Козлов, Р. М. Асимова, Л. Н. Ананьевая, Докл. АН СССР, 135, 357, 1960.
5. А. А. Тагер, Физико-химия полимеров, Госхимиздат, 1960, стр. 470.
6. К. Тиниус, Пластификаторы, изд-во «Химия», 1964.
7. А. Г. Кроиман, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 8, 1703, 1966.
8. П. В. Козлов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 660, 1964.
9. С. Н. Журков, Диссертация, 1947.
10. С. Н. Журков, Докл. АН СССР, 47, 493, 1945.
11. С. Н. Журков, Р. И. Лерман, Докл. АН СССР, 47, 109, 1945.
12. В. А. Каргин, Ю. М. Малинский, Докл. АН СССР, 73, 967, 1950.
13. Р. М. Асимова, П. В. Козлов, В. А. Каргин, С. М. Вторыгин, Высокомолек. соед., 4, 554, 1962.
14. И. Н. Разинская, П. В. Козлов, Б. П. Штаркман, Л. П. Игнатьева, Высокомолек. соед., 5, 1850, 1963.
15. Л. В. Розенталь, Высокомолек. соед., 3, 1406, 1961.
16. В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, Коллоидн. ж., 19, 133, 1957.
17. В. А. Каргин, Н. Ф. Бакеев, Х. Вергин, Докл. АН СССР, 122, 97, 1958.
18. Н. Ф. Бакеев, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 630, 1964.
19. Н. Ф. Бакеев, Диссертация, 1967.
20. Р. А. Резникова, А. Д. Зайончковский, С. С. Воюцкий, Коллоидн. ж., 15, 108, 1953.
21. В. П. Лебедев, Л. Е. Дерлюкова, И. Н. Разинская, И. А. Окладнов, Б. П. Штаркман, Высокомолек. соед., 7, 333, 1965.
22. R. Phersa, Mod. plast., 36, 135, 1958.
23. В. Н. Воскресенский, С. С. Шакриянова, Ж. прикл. химии, 35, 1145, 1962.
24. O. Fuchs, H. H. Frey, Kunststoffe, 49, 213, 1959.
25. H. Berger, Kunststoffe, 42, 326, 1952.

26. Ф. Фриц, Найважни растворители и пластификатори, изд-во «Техника», 252, 264, 274, 1960.
27. В. А. Воскресенский, Научные труды Казанского института нефтяной промышленности, 1957, вып. 5, 101.
28. Н. Я. Грибкова, П. В. Козлов, С. В. Якубович, Высокомолек. соед., 7, 751, 1965.
29. В. Е. Гуль, В. А. Кулезинев, Структура и механические свойства полимеров, изд-во «Высшая школа», 1966, стр. 229.
30. М. А. Натов, Ст. В. Василева, В. С. Кабаиванов, Высокомолек. соед., А11, 1291, 1969.
31. М. А. Натов, Ст. В. Василева, Высокомолек. соед., А11, 1906, 1969.
32. А. К. Малмейстер, В. П. Томуж, Г. А. Тетерс, Сопротивление жестких полимерных материалов, изд-во «Зинатне», 1967, стр. 235.

POLYVINYLCHLORIDE PLASTICIZATION AND TIME DEPENDENCE OF THE RESIN STRENGTH

M. A. Natov, T. S. Gancheva

Summary

Plasticizing of emulsion polyvinylchloride with dibutylphthalate, tricresyl phosphate, dioctyladipate, dioctyphthalate, chlorinated diphenyl (sovول) has been studied. Lead stearate and advashtal VS-26 are used as stabilizers, but they also act as interbunch plasticizers. Thermomechanical measurements show that T_g and T_{fluid} are decreased at plasticizer concentration below 1%, then they pass through minimum and at high plasticizer concentrations usual dependences are observed. It has been proposed that at low concentrations the plasticizers are distributed between structural elements, at high inside them. Interstructural plasticization brings about increase of the tensile strength and density of the mixtures and also durability of the polymer. Interstructural plasticization is accompanied with decrease of the durability. The character of temperature-time dependence is characteristic for every plasticizer.
