

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (4) XIII

СОЕДИНЕНИЯ

1971

№ 1

УДК 678-43:66.063.72:678.743

ПЛАСТИФИЦИРОВАНИЕ ХЛОРИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА, МОДИФИЦИРОВАННОГО ПРИВИТЫМ СОПОЛИМЕРОМ

*Н. М. Блохина, А. М. Смирнова, Т. В. Райкова,
П. И. Зубов*

В работах [1, 2] было показано, что покрытия, полученные из дисперсий привитых сополимеров хлорированного поливинилхлорида (ХПВХ) и полиакрилонитрила (ПАН), обладают рядом преимуществ по сравнению с покрытиями, полученными из растворов гомополимера ХПВХ. Однако использование таких материалов встречает трудности из-за высокой хрупкости, особенно резко проявляющейся при низких температурах. В связи с этим возникает необходимость подбора пластификаторов для такого рода систем.

В качестве пластификаторов в данной работе были использованы дибутилфталат (ДБФ) и проксанол (проксанол 3, партия 86) (ПРК). ДБФ — пластификатор, неограниченно растворимый в ХПВХ, механизм его действия достаточно хорошо изучен [3]. ПРК, пластификатор поверхностно-активный, представляет собой блок-сополимер, состоящий из окиси этилена (60%) и окиси пропилена (40%) [4]. Молекулярный вес — 4000. В ХПВХ проксанол растворим ограниченно.

Модифицированный хлорированный поливинилхлорид использовали в виде дисперсий, которые получали в процессе радикальной полимеризации мономера акрилонитрила (АН) в 10%-ном растворе ХПВХ [1]. Дисперсии представляли собой устойчивые системы, в которых частицы нерастворимого привитого сополимера (основная цепь ХПВХ, привитые цепи ПАН) (ПАН 15—20%) распределены в 10%-ном растворе ХПВХ. Растворителем для ХПВХ служила смесь из ацетона, толуола и бутилацетата (в соотношении 35 : 30 : 35 соответственно). Размер частиц дисперсной фазы был в пределах 0,35—0,6 мк. Для сравнения испытанию также подвергали исходный ХПВХ марки «Т», содержащий хлора 62—66%, влаги 0,1% с мол. весом 50 000—60 000.

Пластификаторы растворяли в растворителе и затем вводили в дисперсии в количестве ПРК — 0,04—0,05 г/моль и ДБФ 0,8 г/моль по отношению сухого остатка. Указанные концентрации пластификаторов были выбраны на основании предварительных опытов. Для лучшего распределения пластификаторов смесь их с полимером выдерживали в течение суток. Пленки готовили испарением растворителя (ацетон, толуол, бутилацетат). В работе изучали влияние пластификаторов на термомеханические свойства, прочность и структуру полимеров. Были испытаны образцы, сформированные при нормальных условиях и после многократного (17 циклов) замораживания при -10° и нагревания при 60° с выдержкой в течение 1 часа. Исследование термомеханических свойств было проведено на видоизмененном приборе Каргина с постоянно действующей нагрузкой (1,65 кГ/см²) со скоростью подъема температуры 2 град/мин. Прочность и эластичность пленок, толщиной 100 мк, определяли при растяжении со скоростью 1,3 мм/мин на приборе типа Поляни. Структуру пленок изучали методом снятия реплик со сколов пленок. Реплики снимали обычным методом [5], затем оттеняли платиновой и просматривали под электронным микроскопом ЭМ-5. Кроме того, изучали также тонкие пленки, приготовленные из разбавленных растворов (0,015%) в диметилформамиде. Диметилформамид предварительно высушивали и перегоняли. Образцы готовили в термостате при 20° . Параллельно проводили рентгеноструктурное исследование пленок, выполненное на СиК_α-излучении с никелевым фильтром.

Результаты исследования и их обсуждение

На рис. 1 приведены термомеханические кривые исходного ХПВХ и модифицированного ПАН без пластификаторов (кривые 1, 2) и в присутствии пластификаторов (кривые 3—6). Из рис. 1 видно, что пластификаторы ДБФ и ПРК по-разному действуют на температуры переходов. Добавки ПРК к немодифицированному — исходному ХПВХ повышают температуру стеклования (кривая 3) на 8° и не влияют на температуру стеклования ХПВХ модифицированного привитым сополимером ПАН (~20%) (кривая 4).

В присутствии ДБФ наоборот температуры стеклования и течения снижаются как у исходного ХПВХ, так и у модифицированного (кривые 5 и 6). При этом более сильное влияние ДБФ оказывает на ХПВХ модифицированный ПАН, на что указывает резкое сближение термомеханических кривых. По-видимому, ДБФ вступает во взаимодействие с ХПВХ и нарушает межмолекулярные связи, существовавшие между ХПВХ и ПАН.

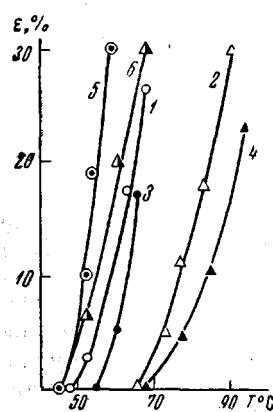


Рис. 1. Термомеханические кривые:

- 1 — исходный ХПВХ;
- 2 — модифицированный ХПВХ полиакрилонитрилом без пластификатора;
- 3 — исходный ХПВХ с пластификатором ПРК;
- 4 — модифицированный ХПВХ с пластификатором ПРК;
- 5 — исходный ХПВХ с пластификатором ДБФ;
- 6 — модифицированный с пластификатором ДБФ

Исследование прочности пленок при растяжении (рис. 2) показало, что в присутствии ПРК относительное удлинение ХПВХ значительно увеличивается (кривая 3) по сравнению с непластифицированным ХПВХ (кривая 1). Такое же влияние ПРК оказывает и на ХПВХ, модифицированный привитым полиакрилонитрилом (15% ПАН). Относительное удлинение материала в этом случае становится в 5 раз выше (кривая 4), чем у материала без пластификатора (кривая 2). Прочность как исходного ХПВХ, так и модифицированного не только не падает, как это обычно имеет место при пластификации, но даже несколько возрастает (10%).

Добавки пластификатора ДБФ вызывают наоборот резкое падение прочности (больше чем в 2 раза) у обоих материалов (кривая 5 и 6). Относительное удлинение при этом возрастает, достигая примерно тех же значений, как и в случае добавок ПРК.

Поскольку полимерные покрытия в процессе эксплуатации часто находятся в условиях резкого колебания температур, то весьма существенным является исследование физико-механических свойств материала, подвергающегося такому воздействию.

Как видно из рис. 3, где приведены кривые растяжения, относительное удлинение ХПВХ, после 17 циклов замораживания, неожиданно увеличивается в 2 раза (кривая 2) по сравнению с материалом, находящимся в нормальных условиях (кривая 1). Прочность при этом возрастает примерно на 10%.

Добавки пластификатора ПРК к материалу, подвергающемуся циклическому замораживанию, еще несколько увеличивают эластичность на ~10%, не оказывая заметного влияния на прочность (кривая 3).

Введение ДБФ действует на ХПВХ так, как будто он и не испытывал влияния замораживания, т. е. прочность материала в этом случае резко падает и относительное удлинение увеличивается в 6 раз (кривая 5).

В случае ХПВХ, модифицированного полиакрилонитрилом, материал после многократных циклов замораживания наоборот становится столь хрупким, что испытание на растяжение провести не удается. В присутствии добавок ПРК некоторая эластичность материала после замораживания сохраняется, но все же относительное удлинение достигает всего 60%.

Прочность полимера при этом сохраняется очень высокой (кривая 4). Введение ДБФ действует так же как и на исходный ХПВХ, т. е. резко снижается прочность (в два раза) по сравнению с прочностью в присутствии ПРК и увеличивается относительное удлинение примерно в 5 раз (кривая 6).

Для выяснения механизма действия пластификаторов на прочность и эластичность полимеров исследовали структуру пленок в различных условиях опыта.

Рентгенографическое исследование показало, что до замораживания исходный ХПВХ имеет структуру, типичную для аморфного полимера (рис. 4, а), тогда как после замораживания на рентгенограмме появляются два интерференционных кольца, что свидетельствует об изменении структуры в сторону большей упорядоченности (рис. 4, б). Реплики, снятые со

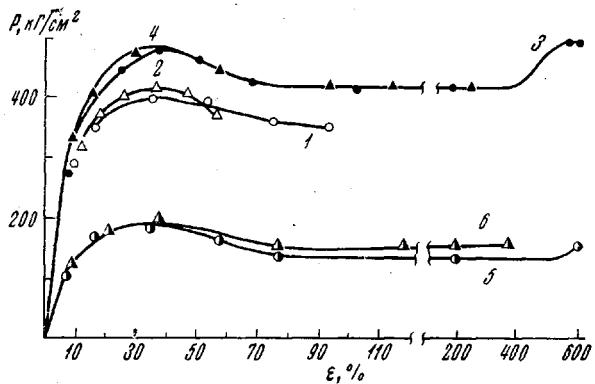


Рис. 2. Кривые растяжения пленок:

1 — исходная ХПВХ; 2 — модифицированная ХПВХ; 3 — исходная ХПВХ с пластификатором ПРК; 4 — модифицированная ХПВХ с пластификатором ПРК; 5 — исходная ХПВХ с пластификатором ДБФ; 6 — модифицированная ХПВХ с пластификатором ДБФ

сколов пленок исходной смолы до замораживания (рис. 5, а) и после замораживания (рис. 5, б), а также реплики со сколов пленок из модифицированного ХПВХ (рис. 5, в и г) свидетельствуют о повышении упорядоченности материала после замораживания.

На снимках, полученных с пленок из модифицированного ХПВХ, сформованных из диметилформамидных растворов видно, что после периодического замораживания наблюдается образование более сложных структур (рис. 6, б), вместо пачечно-глобулярных до замораживания (рис. 6, а). Таким образом, полученные данные свидетельствуют о том, что во всех случаях циклическое замораживание приводит к более высокой степени упорядочения материала.

Рентгенографические и электронно-микроскопические исследования пленок показали, что добавки пластификаторов ПРК и ДБФ оказывают различное влияние на упорядочение структуры в полимерах. Так добавки ПРК не оказывают заметного влияния как на исходный ХПВХ (рис. 7, а и 8, а), так и модифицированный (рис. 7, б), подвергавшийся замораживанию, тогда как добавки ДБФ препятствуют образованию структур при замораживании полимеров (рис. 7, в и 8, б) и разрушают структуры, если они уже были образованы.

Рассматривая полученные данные, можно прийти к выводу, что отсутствие понижения температур переходов и увеличение эластичности материала без потери прочности, наблюдавшееся при введении ПРК в полимеры, дает основание отнести его к межпачечным (межструктурным) пластификаторам [6]. Высокая эластичность материала связана, по-видимому, с тем, что пластификатор в этом случае играет роль «смазки», располагаясь

на границе раздела отдельных элементов структуры и увеличивая этим их подвижность [7].

Действительно, рентгенографический снимок, полученный в месте разрыва с растянутого образца ХПВХ после периодического замораживания (рис. 9) показывает, что упорядоченная структура полимера сохраняется при растяжении, т. е. что деформация происходит на надмолекулярном уровне [8].

Однако следует отметить, что высокая эластичность в присутствии ПРК наблюдалась только в случае, если полимер имел пачечно-тлобулярную

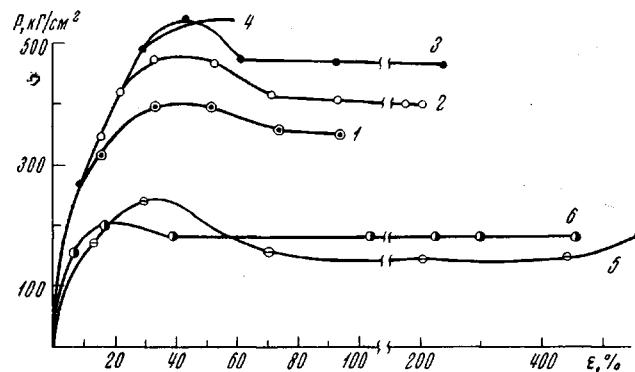


Рис. 3. Кривые растяжения пленок после циклического замораживания

Исходная ХПВХ до замораживания (1) и после замораживания (2); исходная ХПВХ с пластификатором ПРК (3); модифицированная ХПВХ с пластификатором ПРК (4); исходная ХПВХ с пластификатором ДБФ (5); модифицированная ХПВХ с пластификатором ДБФ (6)

структурой. В случае более сложных образований эффективность пластифицирующего действия ПРК резко снижалась, что следует объяснить, очевидно, большой дефектностью структуры.

Высокое пластифицирующее действие ДБФ, сопровождающееся резким понижением прочности материала, объясняется его равномерным распределением в объеме полимера с образованием твердого раствора. Возможность упорядочения структуры такого материала исключается, так как пластификатор блокирует активные полярные группы, ответственные за прочные межмолекулярные связи в полимерах.

Выводы

1. Исследовано влияние пластификаторов дибутилфталата и проксанола на физико-механические свойства хлорированного поливинилхlorида исходного и модифицированного полиакрилонитрилом.

2. Показано, что добавки проксанола (ПРК) не снижают температуры стеклования полимеров и повышают прочность. Эластичность материала значительно возрастает, если он имеет упорядоченную структуру пачечно-фибрillярного типа. В случае более сложных структур действие ПРК не эффективно. Добавки дибутилфталата (ДБФ) вызывают резкое падение прочности и повышение эластичности материала. Упорядоченное структурообразование в полимерах в присутствии ДБФ нарушается.

3. Установлено, что циклическое замораживание исследуемых полимеров способствует упорядочению структуры.

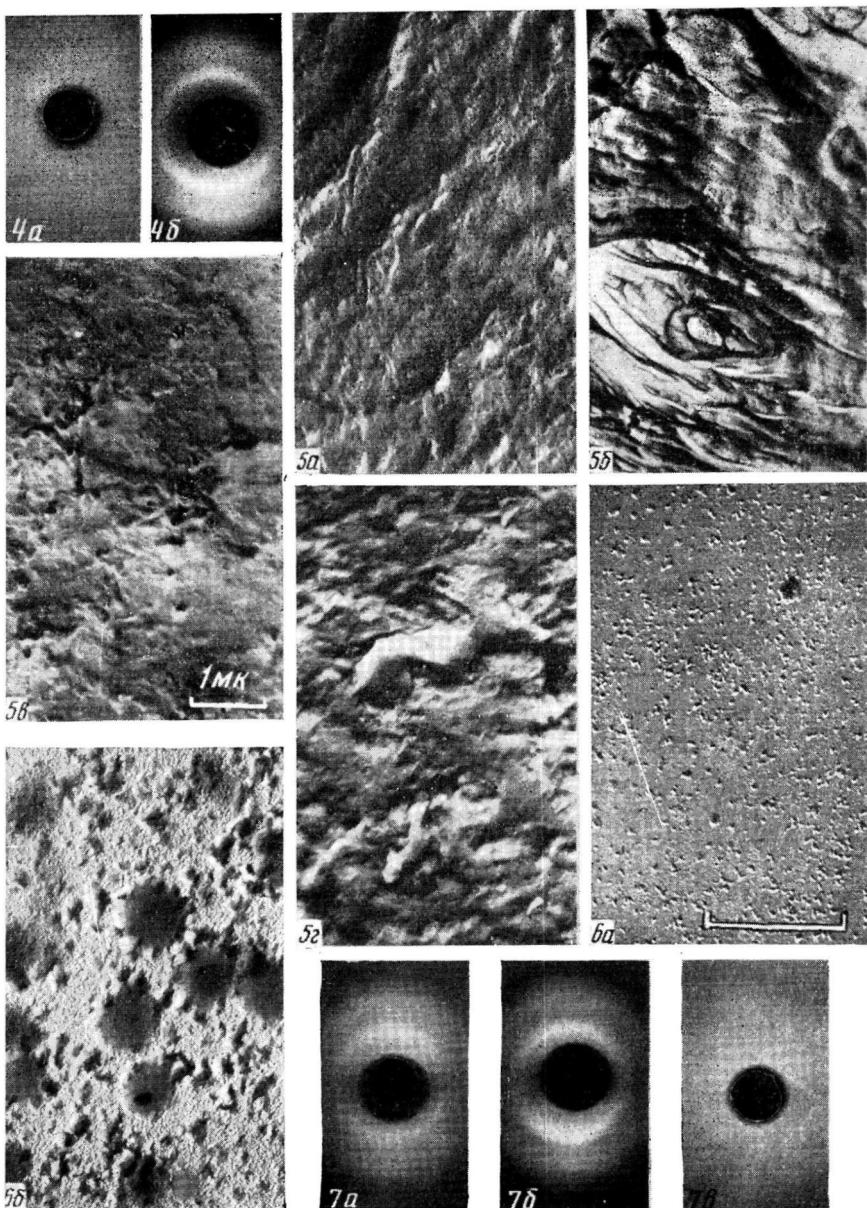


Рис. 4. Рентгенограммы пленок: *a* — исходная ХПВХ; *б* — ХПВХ после замораживания

Рис. 5. Микрофотографии реплик, снятые со сколов пленок: *а* — исходная ХПВХ; *б* — ХПВХ после замораживания; *в* — модифицированная ХПВХ до замораживания; *г* — модифицированная ХПВХ после замораживания, $\times 20\,000$

Рис. 6. Микрофотографии пленок, полученных из 0,015% растворов в диметилформамиде, модифицированных ХПВХ до замораживания (*а*) и после замораживания (*б*); $\times 10\,000$

Рис. 7. Рентгенограммы пленок после замораживания в присутствии ПРК (*а* и *б*) и ДБФ (*в*): *а*, *в* — исходный ХПВХ, *б* — модифицированный ХПВХ

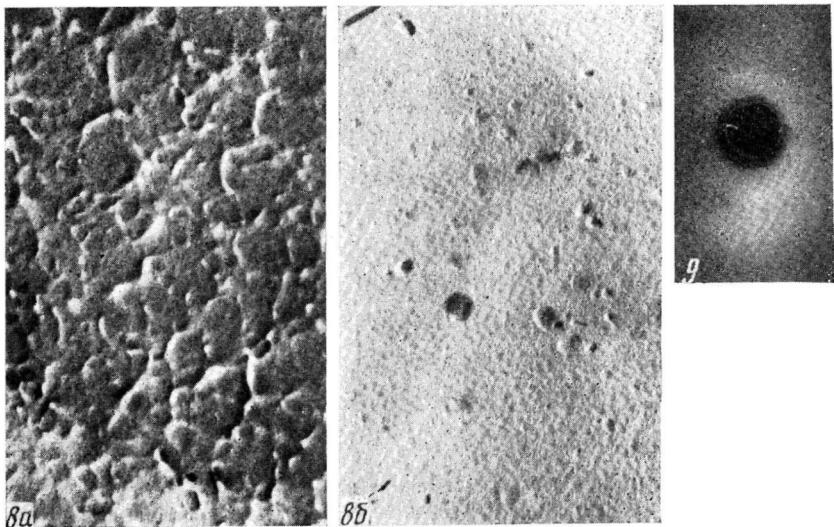


Рис. 8. Реплики со сколов пленок, подвергавшихся циклическому замораживанию: *а* — в присутствии ПРК; *б* — ХПВХ, исходный в присутствии ДБФ; $\times 20\,000$

Рис. 9. Рентгенограмма пленки исходной ХПВХ, подвергавшейся замораживанию в присутствии ПРК, снятая в месте растяжения образца

ЛИТЕРАТУРА

1. П. И. Зубов, А. М. Смирнова, Т. В. Райкова, Высокомолек. соед., 7, 1344, 1965.
2. А. М. Смирнова, П. И. Зубов, Т. В. Райкова, Г. И. Китаева, З. Е. Шешенина, Высокомолек. соед., Б10, 170, 1968.
3. С. Н. Журков, Р. М. Лерман. Докл. АН СССР, 47, 109, 1945; В. А. Каргин, Ю. М. Малинский. Докл. АН СССР, 73, 967, 1950.
4. С. А. Никитина, В. А. Спиридовова, А. Б. Таубман, Лакокрасочные материалы и их применение, 1965, № 1, 20.
5. E. B. Brodford, I. W. Vanderhoff, J. Polymer Sci., C1, 41, 1963.
6. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во «Химия», 1967.
7. П. В. Козлов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 660, 1964; В. А. Каргин, П. В. Козлов, Р. М. Асимова, Л. И. Аниньева, Докл. АН СССР, 135, 357, 1960.
8. В. А. Каргин, Г. П. Андрианова, Г. Г. Кардаш, Высокомолек. соед., А9, 267, 1967.

PLASTICIZING CHLORINATED POLYVINYLCHLORIDE MODIFIED BY GRAFT COPOLYMERIZATION

*N. M. Blokhina, A. M. Smirnova, T. V. Ratkova,
P. I. Zubov*

Summary

The influence of plasticizers such as dibutylphthalate (DBP) and ethylene oxide-propylene oxide copolymer (Proxanol designated (PRK)) on the physical and mechanical properties and structure of chlorinated polyvinylchloride (CPVC) and chlorinated polyvinylchloride modified by graft copolymerization with polyacrylonitrile (PAN) was studied. The investigation was carried out on films formed under normal conditions and films which underwent periodical freezing. It was shown that PRK did not lower the glass transition temperature and increased the mechanical strength of the material. The elasticity of the polymer increases considerably if it has a regular structure of the packet-fibril type. The deformation of the material, in this case, takes place on a supermolecular level without destroying the structure. The investigation results shows that PRK is an interpacket and interstructural plasticizer. If the polymer has a more complex structure of the spherulitic type then the interpacket plasticizer PRK is effective to only a small degree. The addition of the plasticizer DBP causes considerable lowering of the phase transition temperature, sharply lowers the mechanical strength and increases the elasticity of the material, destroying the supermolecular structure. This is characteristic of an interpacket plasticizer. It was shown that often repeated freezing and thawing of the above polymers resulted in making the supermolecular structure regular.