

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том (A) XIII

СОЕДИНЕНИЯ

№ 11

1971

УДК 541.64:66.063.72

ОБ ИЗМЕНЕНИИ СОСТОЯНИЯ СИСТЕМЫ ПОЛИВИНИЛХЛОРИД — ПЛАСТИФИКАТОР В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ВРЕМЕНИ И ТЕМПЕРАТУРЫ

Б. Ф. Теплов, Э. Ф. Губанов, Л. Я. Ченборисова,
Ю. В. Овчинников, Б. Я. Тейтельбаум, А. И. Маклаков

От пластифицированных полимерных материалов, так же как и от самих полимеров, можно ожидать проявления во времени процессов структурообразования, кинетика протекания которых, как и тип возникающих структур, определяются, очевидно, природой и концентрацией каждого из компонентов системы полимер — пластификатор и условиями, в которых находится образец после его приготовления. Поскольку протекание в полимерном материале процессов структурообразования существенным образом меняет его физико-химические и физико-механические свойства, изучение поведения пластифицированных полимеров во времени должно представлять не только теоретический, но и практический интерес.

В данной работе проведено исследование изменений во времени свойств пластифицированного поливинилхлорида (ПВХ), проведенное комплексом методов.

Методика эксперимента

В качестве объекта исследования был выбран суспензионный ПВХ; константа Фикентчера полимера К = 74. В качестве пластификаторов использовали диоктилфталат (ДОФ), дигутилфталат (ДБФ), трикрезилфосфат (ТКФ), диоктилсебацинат (ДОС), дидецилфталат (ДДФ), дигутилсебацинат (ДБС). Смешение ПВХ с пластификаторами осуществляли в течение 1 часа при 90—100°; в композицию добавляли барий-кадмийевый стабилизатор mark-180. Образцы для испытаний готовили прессованием в виде таблеток диаметром 10 и высотой 2 мм, диаметром и высотой 10 мм или пленок толщиной 0,5 мм. Прессование проводили при 160° и давлении 5—10 кГ/см² в течение 15—20 мин. Отпрессованные образцы с целью снятия внутренних напряжений прогревали в течение 1 часа при 100°.

Релаксационный модуль сжатия Е измеряли при 25 ± 0,1° по методике, описанной Уолтером [1]. Модуль рассчитывали по формуле

$$E = \frac{\sigma a}{\lg a},$$

где σ — удельная нагрузка в кГ/см², отнесенная к первоначальной площади сечения образца; $a = h_{20} / h_0$, здесь h_0 — начальная высота образца, h_{20} — высота образца после 20 сек. воздействия груза. Значения модуля вычисляли как среднеарифметическое из четырех параллельных измерений.

Получесть определяли на пленках размером 60 × 5 × 0,5 мм при 25° и удельной нагрузке 16 кГ/см². Пленки находились под нагрузкой 30 мин., после чего груз снимали и определяли релаксацию деформации пленки также в течение 30 мин.

Термомеханические кривые (ТМК) при растяжении пленок строили по точкам, контролируя катетометром изменение расстояния между двумя метками на пленке; удельная нагрузка равнялась в этом случае 0,8 кГ/см². ТМК при пенетрации записывали на автоматической регистрирующей установке с постоянной либо периодически действующей нагрузкой на образец [2].

Время спин-спиновой релаксации T_2 измеряли методом спин-ахо на промышленном ЯМР-релаксометре на частоте 16,6 Мгц [3].

Результаты и их обсуждение

На рис. 1 приведена временная зависимость приращения модуля сжатия для образцов ПВХ, пластифицированного ДОС, представленная в полулогарифмических координатах. Экспериментальные точки хорошо ложатся на прямые, наклон которых характеризует скорость изменения модуля. Как видно, для всех исследованных образцов характерно возрастание модуля во времени, что свидетельствует об увеличении в единице объема количества межмолекулярных связей. С увеличением концентрации пластификатора скорость нарастания модуля уменьшается.

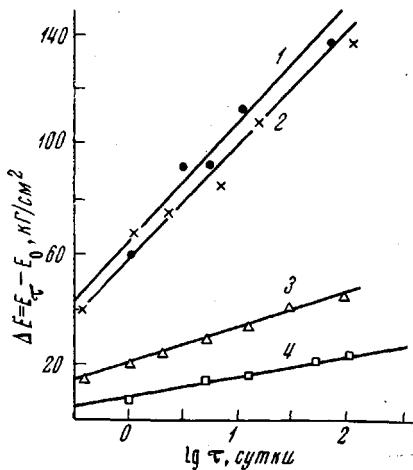


Рис. 1

Рис. 1. Приращение модуля сжатия во времени для пластифицированного ПВХ:

1 — 33,3; 2 — 37,5; 3 — 42,8; 4 — 50 вес.% ДОС

Рис. 2. Изменение модуля сжатия от температуры выдержки ПВХ, пластифицированного ДОС (1—4) и ДОФ (1'—4'):

1, 1' — 33,3; 2, 2' — 37,5; 3, 3' — 42,8; 4, 4' — 60 вес.% пластификатора

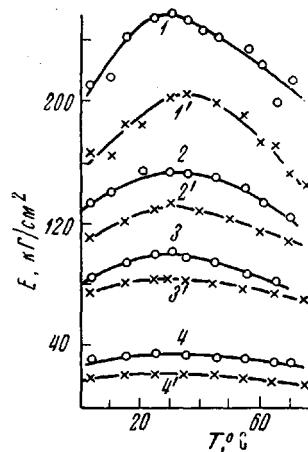


Рис. 2

Рентгенодифрактограммы и термограммы «состарившихся» образцов не показали сколько-нибудь заметной кристалличности*. Тем не менее, подобно оптимальной температуре кристаллизации, для исследованных образцов существует «оптимальная температура структурообразования», при которой величина модуля за определенный промежуток времени достигает максимальной величины. Как видно из рис. 2, для пластифицированного ПВХ оптимальные температуры структурообразования лежат в области 30—35° и практически не зависят ни от вида, ни от концентрации пластификатора. (Образцы выдерживали 1 сутки при определенной температуре, после чего при комнатной температуре производили измерения модуля.) Наиболее четко температура оптимального структурообразования фиксируется для слабопластифицированных образцов, обладающих, как упоминалось, большей склонностью к образованию межмолекулярных связей.

Природа пластификаторов, как и их концентрация, сказывается на скорости структурообразования в изотермических условиях. На рис. 3 показано нарастание модуля во времени для ПВХ, пластифицированного различными пластификаторами (концентрация последних составляла во всех

* Рентгенограммы были сняты на установке УРС-50 В. И. Коваленко, термограммы — на установке «тепловой мост» [4] М. Ш. Ягфаровым, за что авторы приносят им благодарность.

случаях 37,5 вес. %). Полученные данные позволяют расположить исследованные пластификаторы в следующий ряд, характеризующий способность системы полимер — пластификатор к структурообразованию: ДБФ < ДОФ < ТКФ < ДДФ < ДОС.

Указанная закономерность легко может быть объяснена, исходя из растворяющей способности этих пластификаторов по отношению к ПВХ. Чем меньше растворимость ПВХ в пластификаторе, а в данном ряду она убы-

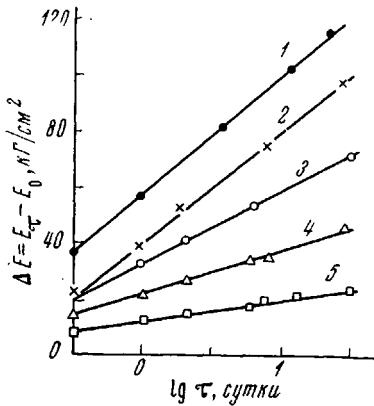


Рис. 3

Рис. 3. Приращение модуля сжатия во времени для ПВХ, пластифицированного:
1 — ДОС, 2 — ДДФ, 3 — ТКФ, 4 — ДОФ, 5 — ДБФ

Рис. 4. Кривые ползучести пленок ПВХ, пластифицированного 50 вес.% ДОФ:
1 — свежеприготовленный образец, 2 — тот же образец после 7 суток выдержки при 25° С

Рис. 5. Изменение времени спин-спиновой релаксации пластифицированного ПВХ:

1 — 60; 2 — 50; 3 — 43; 4 — 33;
5 — 20 вес.% ДОС

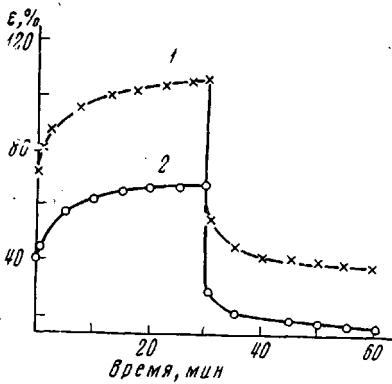


Рис. 4

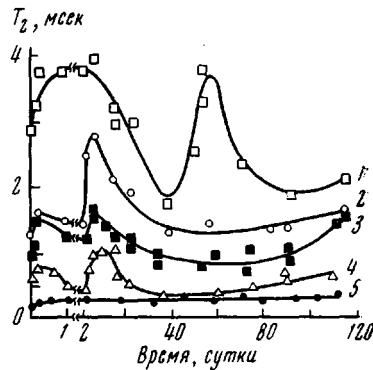


Рис. 5

вает от ДБФ к ДОС [5], тем больше скорость изменения модуля. По-видимому, «физическое старение» материала, обусловленное процессом структурообразования, протекает с большей скоростью и до более глубоких стадий в системах с меньшей термодинамической совместимостью.

Процессы структурообразования в пластифицированном ПВХ четко проявляются и на кривых ползучести (рис. 4). У выдержаных образцов уменьшается величина относительного и остаточного удлинения, что свидетельствует об увеличении числа связей между молекулами полимера.

С целью выявления особенностей протекания процессов структурообразования в пластифицированном ПВХ нами проведено изучение времени ядерной спин-спиновой релаксации T_2 и термомеханических кривых соответствующих образцов. Использованные методы исследования позволяют фиксировать как изменения в структуре и состоянии полимера, так и различные процессы, протекающие в полимере во времени и при нагревании [6, 7].

На рис. 5 приведены кривые временной зависимости T_2 для образцов ПВХ, содержащих различное количество ДОС. Для образцов, содержащих

33 и более вес.% пластификатора, характерно прохождение T_2 через ряд четко выраженных максимумов. Чем выше концентрация пластификатора, тем меньше время, при котором они появляются, и тем больше их высота.

Столь же характерно изменение во времени термомеханических свойств пластифицированного ПВХ (рис. 6). На кривой 1 можно отметить две температуры перехода, характерные для аморфного линейного полимера: температуры стеклования и текучести (-20 и 100°). На кривой 2 появляются два новых перехода: ниже (при -50°) и выше температуры стеклования.

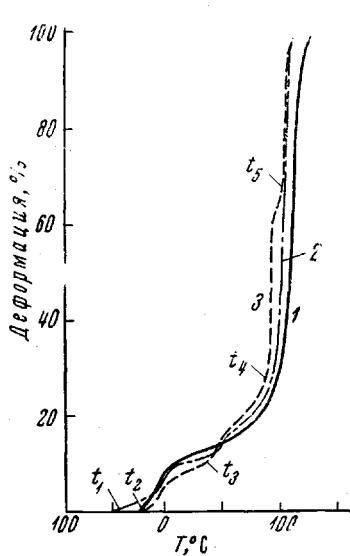


Рис. 6

Рис. 6. Термомеханические кривые ПВХ, содержащего 40 вес.% ДОФ:
1 — свежеприготовленный образец, 2 и 3 — образцы выдержаны 6 месяцев при 20° ; постоянная нагрузка $6,4$ (1 и 3) и $16 \text{ кг}/\text{см}^2$ (2)

Рис. 7. Термомеханические кривые (1 и 2) и кривая необратимой деформации (3) ПВХ, пластифицированного 40 вес.% ДОФ

(при $45-50^\circ$). Все отмеченные изменения свойств исчезают при прогреве образцов выше $100-120^\circ$. Это позволяет утверждать, что мы имеем дело с процессами «физического старения», не связанными с изменением химической структуры компонентов системы полимер — пластификатор, либо с потерей последнего.

Более или менее резкое изменение свойств пластифицированного ПВХ при $40-50^\circ$ уже отмечалось рядом авторов. В работе [8] показано значительное увеличение остаточной деформации при температурах выше 40° . Тобольский [9] полагает, что при 50° в пластифицированном ПВХ происходит плавление элементов кристаллической структуры, хотя этот вывод автор не считает окончательным.

Как отмечалось, в исследованных нами образцах кристалличность не обнаруживалась, и поэтому те резкие изменения в деформируемости, которые наблюдаются при $40-50^\circ$, не могут быть объяснены плавлением кристаллической фазы.

На рис. 7 приведена ТМК, снятая при растяжении ПВХ с постоянной нагрузкой (кривая 1), и кривая 2, построенная на основании расчетов по кривой деформируемости при периодическом нагружении [10]. Методика периодического нагружения помимо деформируемости полимера, мерой которой является величина продавливания образца пуансоном за время дей-

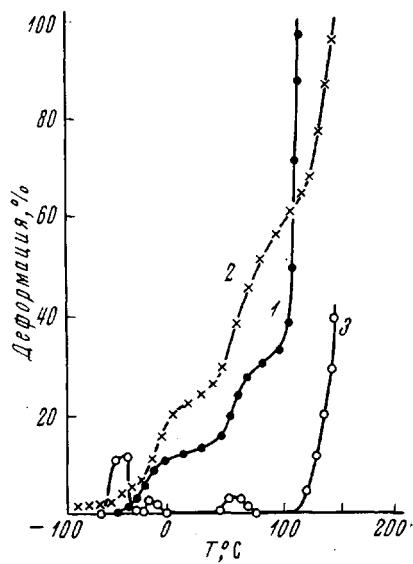


Рис. 7

ствия груза в течение 10 сек. позволяет фиксировать условно необратимую долю деформации как разность между деформируемостью полимера и ее восстановлением за период отдыха образца (2 мин.). На рис. 7 приведена

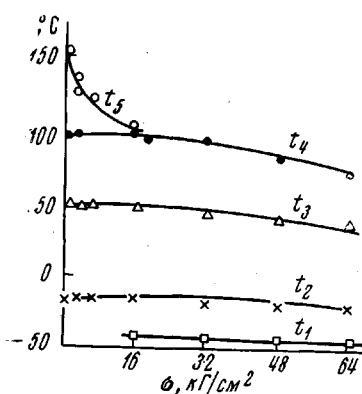
также кривая 3 необратимой доли деформации. На кривых 1 и 2 видно значительное увеличение деформируемости при 45—50°, причем при повышении температуры, как следует из кривой 3, процесс вязкого течения еще не развивается. Появление задержанных упругих деформаций в области 40—50°, равно как и в низкотемпературной области, связано с максимальным проявлением релаксационных процессов при переходах. После 50° деформации вновь становятся полностью обратимыми до тех пор, пока при 120—130° в образцах не начнет проявляться процесс вязкого течения. Снятие ТМК с различной удельной нагрузкой позволило установить, что в области вязкого течения на кривых, снятых для образцов, выдержанных во времени, можно обнаружить еще один переход. Как видно из рис. 8, существует вполне определенная величина удельной нагрузки (16 кГ/см^2), выше и ниже которой можно наблюдать четыре перехода на ТМК; получить ТМК, на которых фиксировались бы все пять переходов, нам не удалось.

Рис. 8. Зависимость температур перехода на термомеханических кривых длительно выдержанных образцов ПВХ, содержащего 40 вес.% ДОФ, от нагрузки

Из данных физико-механических измерений следует, что в пластифицированном ПВХ со временем возникают новые связи между молекулами полимера. Данные ЯМР-спектроскопии и термомеханики свидетельствуют о том, что при этом происходит определенное перераспределение пластификатора в полимере, причем, судя по изменению T_2 , этот процесс протекает стадийно. То, что изменение физико-механических характеристик происходит монотонно, а изменение величины T_2 имеет экстремальный характер, объясняется спецификой примененных методов. Метод спинового эха способен улавливать изменения в состоянии пластификатора на микроуровне, тогда как физико-механические измерения (прежде всего измерение модуля) показывают изменения макросвойств образца в целом.

Изменения, происходящие со временем в пластифицированном ПВХ, можно представить себе следующим образом. Образцы исследованных материалов изготавливали и отжигали при высоких температурах. При охлаждении образцов до температуры, близкой к комнатной, в них фиксируется («закаляется») структурное состояние, соответствующее более высоким температурам. Другими словами, система ПВХ — пластификатор оказывается неравновесной. В системах, содержащих большие количества пластификатора, по крайней мере в композициях, где количество пластификатора значительно превышает то, которое может быть сольватировано, со временем в микрообъемах происходит расслоение. Одна фаза содержит значительное количество пластификатора (студень), другая — относительно небольшое количество ПВХ (раствор). Выделение этой второй фазы способствует увеличению молекулярной подвижности пластификатора, что находит свое отражение в повышении значения T_2 .

В дальнейшем на состояние системы оказывает все большее влияние образование межмолекулярных связей между цепями полимера. Сложная временная зависимость значений T_2 с рядом экстремумов объясняется противоречивым влиянием на подвижность пластификатора прогрессирующего структурообразования и его следствия — синерезиса в микрообъемах, который происходит, очевидно, стадийно. Микрорасслоение на две фазы вызывает проявление на термомеханических кривых наряду с исходной



t_2 двух новых температур перехода t_1 и t_3 . Увеличение деформируемости при t_1 , наблюдаемое при действии больших нагрузок, видимо, связано с взаимным перемещением структур ПВХ. Последнее становится возможным в результате размягчения межструктурной фазы, т. е. деформация происходит по механизму, рассмотренному в работах [11, 12]. Появление перехода при 45–50° (t_3), по-видимому, обусловлено размягчением фазы, обединенной пластификатором, и сопутствующим ему распадом сложной надмолекулярной структуры в пластифицированном полимере; иначе говоря, оно связано с переходом системы ПВХ — пластификатор из одного структурного состояния в другое.

Проявление высокотемпературных переходов t_4 и t_5 , последний из которых наблюдается лишь при нагрузках менее 16 кГ/см², связано, по-видимому, с различным механизмом вязкого течения «структурированной» системы при различных нагрузках и температурах. Можно полагать, что применение нагрузок выше 16 кГ/см² приводит к развитию пластических деформаций благодаря подвижности надмолекулярных структур в целом, и в этом случае завершение пенетрации происходит еще до температурной зоны вязкого течения полимера. Поэтому обычная температура текучести t_5 , при которой предполагается необратимое перемещение отдельных цепей полимера, на ТМК может быть определена лишь при нагрузках, меньших 16 кГ/см².

Явления структурообразования объясняют своеобразный «эффект запоминания», наблюдаемый в пластифицированных системах. Мы отмечали, что прогрев образцов при температурах выше 100° возвращает им свойства, присущие свежеприготовленным образцам. Однако при повторной выдержке во времени прогретого полимера старение происходит значительно быстрее. Так, появление максимумов на кривых зависимости времени спин-спиновой релаксации происходит после двукратного и трехкратного часового отжига при 100° соответственно через 5 суток и через несколько часов, тогда как у свежеприготовленных образцов максимум приходится примерно на 40 суток выдержки. Очевидно, после прогрева в образцах остается неразрушенной часть надмолекулярных структур, которые при повторной выдержке полимера во времени являются теми центрами, около которых происходит структурообразование. Этот процесс проходит более интенсивно, чем структурообразование в свежеприготовленном полимере.

Наличие оптимальной температуры структурообразования и «эффекта запоминания» дает основание полагать, что процесс структурообразования в пластифицированном ПВХ имеет много общего с процессом кристаллизации полимеров.

Итак, в пластифицированном ПВХ имеют место два взаимосвязанных и взаимоусловленных процесса. Первый из них — структурообразование, приводящее в конечном итоге к появлению в системе полимер — пластификатор каркаса, элементами которого, как и в случае типичных студней, могут быть простые надмолекулярные структуры [13, 14]; второй — перераспределение пластификатора по объему. В результате протекания указанных процессов образец становится микрогетерогенным, меняется комплекс физико-химических и механических свойств полимера, что надо учитывать при оценке свойств свежеприготовленных и длительно эксплуатируемых изделий из пластифицированного ПВХ.

Выводы

1. Путем измерения модуля сжатия, регистрации кривых ползучести и термомеханических кривых, измерения времен ядерной спин-спиновой релаксации изучены процессы «физического старения» пластифицированного поливинилхлорида.

2. Наблюдаемые во времени изменения свойств объясняны процессами микрорасслоения и структурообразования в системе поливинилхлорид — пластификатор.

Государственный Союзный
научно-исследовательский институт
хлорорганических продуктов и акрилатов
им. В. А. Каргина
Институт органической и физической химии
им. А. Е. Арбузова АН СССР

Поступила в редакцию
23 III 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. A. T. Walter, J. Polymer Sci., **13**, 207, 1954.
2. Б. Я. Тейтельбаум, М. П. Дианов, Высокомолек. соед., **3**, 594, 1961.
3. А. И. Маклаков, Л. Я. Ченборисова, Докл. АН СССР, **165**, 869, 1965.
4. М. Ш. Ягфаров, Тепло- и массоперенос, **7**, 425, 1968.
5. К. Тиниус, Пластификаторы, изд-во «Химия», 1964.
6. И. Я. Слоним, А. Н. Любимов, Ядерный магнитный резонанс в полимерах, изд-во «Химия», 1966.
7. Б. Я. Тейтельбаум, Т. И. Соголова, Г. Л. Слонимский, Высокомолек. соед., **4**, 1881, 1962.
8. Б. Ф. Теплов, Ю. В. Овчинников, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., **B10**, 239, 1968.
9. N. Hata, A. V. Tobolsky, J. Appl. Polymer Sci., **12**, 2597, 1968.
10. Б. Я. Тейтельбаум, Высокомолек. соед., **4**, 1552, 1962.
11. В. А. Каргин, Г. П. Андрианова, Г. Г. Карадаш, Высокомолек. соед., **A9**, 267, 1967.
12. В. А. Каргин, Г. Л. Слонимский, Краткие очерки по физико-химии полимеров, изд-во «Химия», 1967, стр. 152.
13. Н. Я. Рапопорт-Молодцова, Т. А. Богаевская, Т. А. Корецкая, Т. И. Соголова, В. А. Каргин, Докл. АН СССР, **155**, 1171, 1964.
14. Г. Л. Слонимский, А. И. Китайгородский, В. М. Белавцева, В. Б. Толстогузов, И. И. Мальцева, Высокомолек. соед., **B10**, 640, 1968.

ON THE TIME AND TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE CHANGE IN THE STATE OF THE POLY(VINYL CHLORIDE)- PLASTICIZER SYSTEMS

*B. F. Teplov, E. F. Gubanov, L. Ya. Chenborisova,
Yu. V. Ovchinnikov, B. Ya. Teitelbaum, A. I. Maklakov*

Summary

The «physical ageing» processes of plasticized poly(vinyl chloride) have been studied. The changes with time in some properties: increase of the compression modulus, appearance of new transitions on the thermomechanical curve, passing of the spin-spin relaxation time values T_2 through extrema are accounted for by the appearance of microheterogeneity associated with polymer structurization and plasticizer redistribution both throughout the bulk and with respect to type of interaction with the polymer.
