

УДК 541.64:539.3

О ЗАВИСИМОСТИ МОДУЛЯ УПРУГОСТИ ОТ СОСТАВА  
ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ ПОЛИВИНИЛХЛОРИД —  
ДИОКТИЛФТАЛАТ — ДИОКТИЛСЕБАЦИНАТ

Б. П. Штаркман, Л. Д. Петербургская,  
В. Л. Балакирская, Е. М. Курев

Известно [1—3], что для получения изделий из пластифицированного поливинилхлорида (ПВХ) с определенными физико-механическими свойствами широко применяются смеси пластификаторов.

Рядом авторов показано наличие аддитивности физико-механических свойств систем на основе ПВХ, имеющих в своем составе смеси пластификаторов [2, 4—8], в том числе смеси пластификаторов, сильно отличающихся по своей химической природе [2, 8]. В отмеченных работах исследовали суспензионный ПВХ, а образцы получали методом вальцевания. Вальцевание, как известно, оказывает весьма сильное воздействие на полимерные материалы вследствие больших сдвиговых деформаций, разрушающих в той или иной степени первоначальную структуру полимера [9]. Пластизольная техника [10] позволяет получать монолитные материалы из пластифицированного ПВХ без какого-либо механического воздействия. Возможно, свойства материалов, полученных этими двумя методами, будут сильно различаться. Можно ожидать также, что эти различия будут особенно резкими в случае систем, содержащих пластификаторы, сильно отличающиеся друг от друга по параметру взаимодействия.

В данной работе исследованы свойства тройной системы ПВХ — диоктилфталат (ДОФ) — диоктилсебацинат (ДОС) для случая, когда полимерный материал получают без механических воздействий.

#### Методика эксперимента

Изучали зависимость модуля упругости от состава системы (варьировали как содержание полимера, так и соотношение между пластификаторами). Модуль упругости определяли по сжатию [11] за 60 сек. на образцах, полученных желатинизацией дисперсии пастообразующего ПВХ в пластификаторах, т. е. через пластизоли. Для измерения модуля упругости использовали консистометр Хёпплера. Относительная ошибка измерения (с учетом отклонений при получении образцов) составляла 2—7,5%.

Для исследования использовали пастообразующий ПВХ с молекулярным весом 150 000. Пластификаторы — ДОФ (ди-2-этилгексилфталат) и ДОС (ди-2-этилгексилсебацинат) — специальной очистке не подвергали.

Дисперсию ПВХ в предварительно приготовленной смеси пластификаторов гомогенизировали на лабораторной пастотерке. Дисперсию наливали в форму слоем 10 мм, прогревали при 130° в течение 30 мин. для равномерного набухания полимера, а затем желатинизировали в течение 10 мин. при 160—180°. Из полученных блоков вырезали столбики диаметром 10 мм и отжигали их при 100° в течение 2 час. с последующим медленным охлаждением. Столбики выдерживали 1 сутки при комнатной температуре, после чего термостатировали при температуре опыта и испытывали. Концентрацию полимера изменяли от 25 до 70 вес.% по отношению к композиции. Соотношение пластификаторов в смеси изменяли от 0 до 100 вес.%. Для стабилизации ПВХ применяли жидкий барий-кадмий-цинковый стабилизатор в количестве 2% от ПВХ.

Известно, что температуры желатинизации ПВХ в ДОФ и ДОС различны [12]. Оптимальную температуру получения образцов определяли тремя независимыми способами. 1. Предварительно определяли область температур, в которой происходит растворение 3%-ной дисперсии ПВХ в смеси пластификаторов, с помощью ротационного вискозиметра типа RV по кривой зависимости вязкости от температуры [13]. 2. В области температур, полученной первым методом, нашли температуру максимальной плотности по зависимости плотности образцов от температуры их получения. Плотность определяли методом, описанным в работе [14]. 3. Было найдено, что температура максимального модуля, найденная по зависимости модуля упругости от температуры получения образцов, имеет, как и плотность, экстремальный характер.

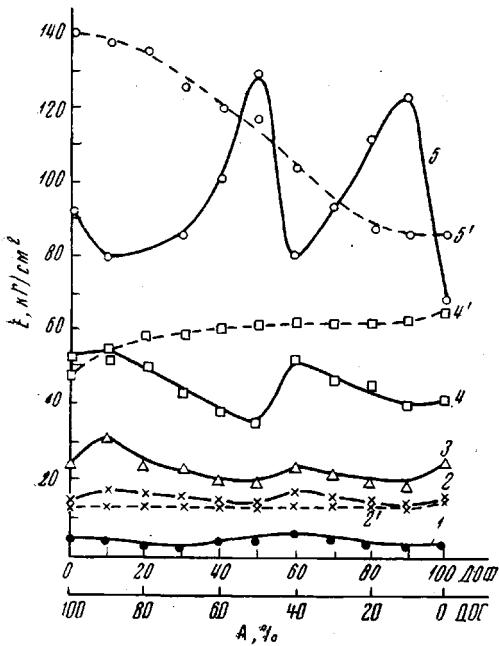


Рис. 1

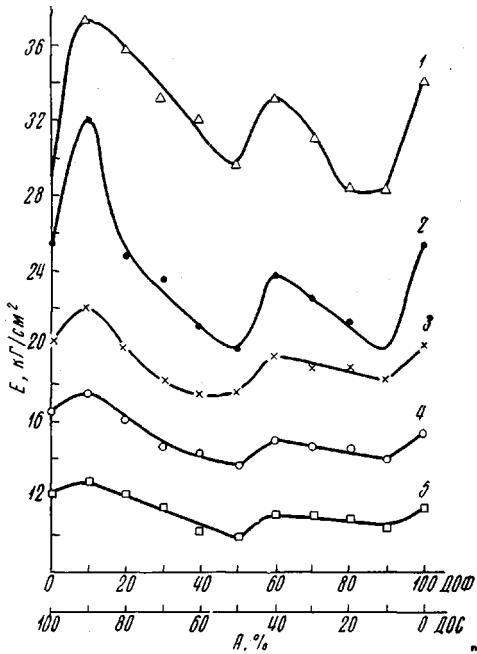


Рис. 2

Рис. 1. Зависимость модуля упругости  $E$  при  $25^\circ$  от соотношения пластификаторов ДОФ : ДОС ( $A$ ) в смеси при разном содержании ПВХ для образцов, полученных из дисперсии (1—5) и вальцевым методом (2'—5')

1 — 25; 2, 2' — 40; 3 — 50; 4, 4' — 60; 5, 5' — 70 вес.% ПВХ

Рис. 2. Зависимость  $E$  образцов с содержанием ПВХ 50 вес.% от соотношения пластификаторов ДОФ : ДОС в смеси при разной температуре:

1 — 0; 2 — 25; 3 — 50; 4 — 75; 5 — 95°

В способах 2 и 3 применены такие же образцы, какие применяли затем для измерения модуля. Соотношение ПВХ : пластификатор в этих образцах составляло 60 : 40. Соотношения между ДОФ и ДОС приведены ниже.

Содержание ДОФ в смеси ДОФ +	0	10—30	40—70	80—100
+ДОС, вес. %				

Температура желатинизации, °С 180 175 170 165

Все три способа дали одинаковую температуру желатинизации, при которой и были в дальнейшем получены все исследованные образцы.

Как и следовало ожидать, температура желатинизации повышается с увеличением содержания в композиции ДОС.

### Результаты эксперимента

На кривых зависимости модуля упругости (рис. 1) имеются экстремальные точки при содержании 10% ДОФ, 10% ДОС и в области содержания ДОФ 50—60%. Экстремальные точки выражены более ярко при больших концентрациях ПВХ. Видно, что экстремальные точки на кривых с разным содержанием полимера относятся к одинаковым соотношениям пластификаторов.

На зависимостях, представленных на рис. 2, также имеются экстремальные точки, соответствующие тем же соотношениям ДОФ : ДОС, что и на кривых зависимости модуля упругости от соотношения пластификаторов в смеси при температуре 25°. Повышение температуры, при которой измеряется модуль, оказывается в известной мере равносильным увеличению содержания пластификатора.

Полученный характер зависимости модуля упругости от состава трехкомпонентной системы наглядно показан на объемной диаграмме со-

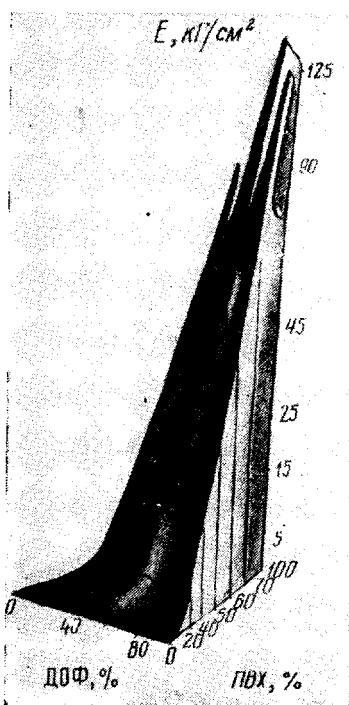


Рис. 3. Объемная диаграмма состав — модуль упругости для системы ПВХ — ДОФ — ДОС

Из рис. 1 (кривые 2' — 5') видно, что после вальцевания зависимость модуля от соотношения пластификаторов в смеси имеет совершенно иной характер, близкий к аддитивному. Это соответствует известным данным [2, 4—8].

Сравнение полученных зависимостей свидетельствует о большом вкладе структуры в свойства образцов. Сложный характер зависимости свойство — состав для образцов, полученных без механических воздействий, пока трудно объяснить, но можно предполагать, что он связан, с одной стороны, с распределением пластификаторов между фазами \*, а с другой — с наличием следов неразрушенной исходной структуры ПВХ. Применение напряжений сдвига в процессе вальцевания и прессования способствует гомогенизации системы и более полно разрушает исходные структуры.

Представляло интерес выяснить, как изменится характер полученных зависимостей по мере приближения систем к равновесию. Одним из простейших способов решения этого вопроса является изучение изменения свойств во времени.

\* Фаза понимается здесь так же, как и в работах [15, 16].

точки, взятые на плоскости треугольника, лежащего в основании фигуры, отвечают изученным составам. На перпендикулярах, восстановленных из фигуративных точек, отложены значения модуля. Получившиеся кривые зависимости модуля от содержания ДОФ для разного содержания ПВХ объединены общей поверхностью. На этой поверхности значения модуля при соотношениях ДОФ : ДОС = 10 : 90, 50 : 50 и 60 : 40 образуют ребра, между которыми расположены впадины.

Исследование концентрационных зависимостей вязкости и плотности для смесей ДОФ и ДОС во всем интервале соотношений показало, что эти зависимости имеют монотонный характер, а на ИК-спектрах не обнаружено ни новых пиков, ни каких-либо сдвигов. Эти результаты свидетельствуют о том, что между ДОФ и ДОС нет никакого специфического взаимодействия.

Для сравнения была изучена зависимость модуля упругости от состава исследуемой системы, полученной вальцеванием. Для этой цели пленки, полученные как описано выше, вальцевали в течение 8 мин. и прессовали при давлении 200 кГ/см<sup>2</sup> в течение 5 мин. Полученные образцы отжигали 2 часа при 100°.

Блоки, полученные из дисперсии с содержанием ПВХ 70, 60 и 40 вес.%, выдерживали при комнатной температуре в течение 13 месяцев, после чего из них вырезали цилиндрические образцы, часть из которых испытывали. Блоки из вальцованного ПВХ выдерживали 5 месяцев. Другую часть цилиндрических образцов из блоков, полученных из дисперсии, подвергали отжигу при  $57^\circ$  в течение 25 суток, а вальцовые образцы отжигали 35 суток при той же температуре. Отожженные образцы выдерживали сутки при комнатной температуре, термостатировали при  $25^\circ$ , после чего испытывали.

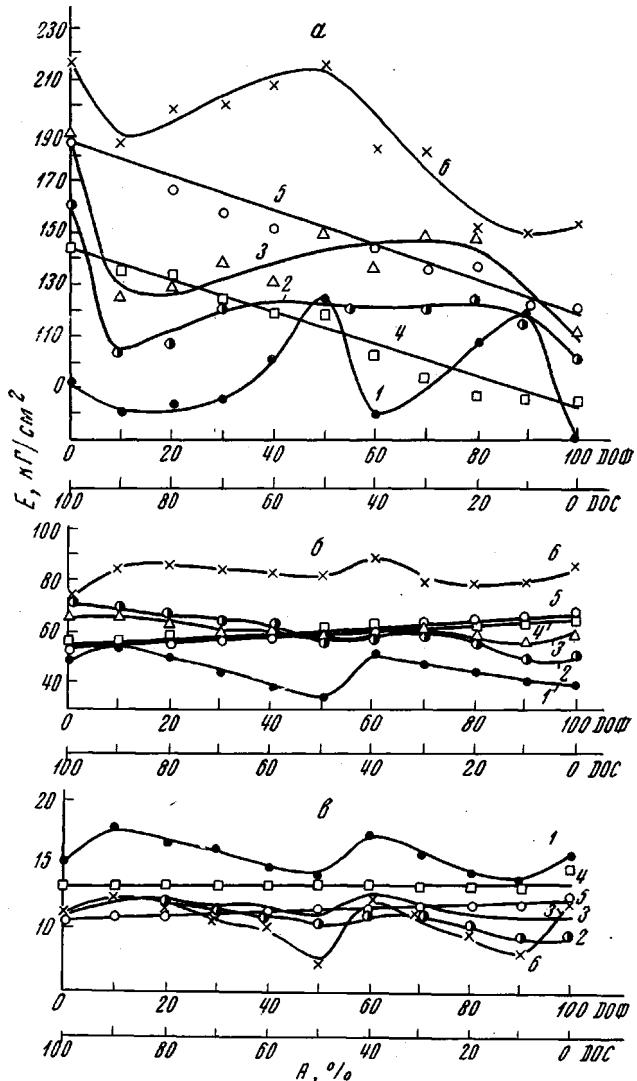


Рис. 4. Зависимость  $E$  от соотношения пластификаторов ДОФ :  
: ДОС в композиции 70 (а); 60 (б) и 40% ПВХ (в):

1 — исходные пластизольные образцы; 2 — пластизольные образцы после хранения при комнатной температуре; 3 — пластизольные образцы после отжига; 4 — исходные вальцовые образцы; 5 — вальцовые образцы после хранения при комнатной температуре; 6 — вальцовые образцы после отжига

Из рис. 4 видно, что при всех концентрациях полимера при длительной выдержке и отжиге образцов, полученных из дисперсий, т. е. без механического воздействия, наряду с увеличением модуля упругости при всех концентрациях происходит некоторое сглаживание экстремального харак-

тера зависимости модуля упругости в области содержания 30—80% ДОФ в смеси (ср. кривые 2 и 3 и кривую 1).

Выдержка вальцованных образцов при комнатной температуре не изменяет аддитивного характера зависимости (кривые 4 и 5); при этом только увеличивается модуль упругости. При отжиге образцов снова возникают экстремумы на зависимости модуль — состав пластификатора (кривая 6). Очень существенно, что при этом экстремальные точки соответствуют тем же соотношениям ДОФ : ДОС, что и на зависимости модуля исходных образцов, полученных из дисперсии.

Полученные данные позволяют сделать вывод о том, что ни структура вальцованных образцов, ни структура образцов, полученных из дисперсии, не являются равновесными и устойчивыми во времени. Можно предположить, что во время выдержки ПВХ, пластифицированного смесью двух пластификаторов, помимо изменений структуры, происходит перераспределение пластификаторов между полимерной фазой и свободным пластификатором.

Из рис. 4, а и б видно, что выдержка при всех условиях как вальцованных образцов, так и образцов, полученных из дисперсии, приводит к увеличению модуля. Это согласуется с известными литературными данными [11]. Выщелачивания пластификатора не наблюдается.

В противоположность образцам с большим содержанием ПВХ модуль упругости образцов с содержанием полимера 40% уменьшается при выдержке при комнатной температуре и отжиге (рис. 4, в), что, по-видимому, связано с различиями в структуре образцов, содержащих более и менее 50% пластификатора [16]. Это явление нуждается в более детальном исследовании.

### Выводы

1. Изучение концентрационной зависимости модуля упругости трехкомпонентной системы поливинилхлорид — диоктилфталат — диоктилсебацинат (ПВХ — ДОФ — ДОС) показало, что зависимость модуля упругости образцов, полученных в отсутствие механических воздействий, проходит через экстремумы в точках с отношением ДОФ : ДОС = 10 : 90 и 90 : 10, а также 50 : 50 и 60 : 40. Экстремальный характер зависимости сохраняется для композиций с разным содержанием ПВХ и не изменяется с изменением температуры.

3. Механическое воздействие на систему (вальцевание) существенно меняет характер зависимости свойство — состав, делая его монотонным.

4. Изучение влияния выдержки при нормальной температуре и отжига ПВХ, пластифицированного смесью пластификаторов, полученного методом вальцевания и желатинизацией дисперсии, на зависимость модуля от состава пластификатора показало, что свойства ПВХ, пластифицированного смесью пластификаторов ДОФ и ДОС, полученного желатинизацией дисперсии и вальцеванием, не равновесны.

5. Изменение свойств объясняется, помимо изменения структуры полимерной части системы, перераспределением компонентов между полимерной фазой и свободным пластификатором.

Поступила в редакцию  
13 V 1970

### ЛИТЕРАТУРА

1. O. Pesta, F. Sinwel, *Kunststoffe*, 40, 155, 1956.
2. Н. К. Мошинская, Н. Н. Васильев, Н. Н. Будинская, *Химия и химич. технология*, 7, 121, 1964.
3. Г. Л. Кореневков, Л. В. Осипова, О. В. Уткина, *Химич. пром-сть за рубежом*, 1967, № 1, 10.
4. R. F. Clash, R. M. Berg, *Industr. and Engng Chem.*, 34, 1218, 1942.
5. L. H. Wartman, *Mod. Plast.*, 32, 139, 1955.
6. Ш. Л. Лельчук, В. И. Седлис, *Ж. прикл. химии*, 30, 412, 1957.
7. E. Nejedly, *Chem. průmysl*, 10, 545, 1960.

8. Н. К. Мощинская, Н. Н. Васильев, Химия и химич. технология, 8, 840 1965.
  9. Л. И. Видяйкина, Н. А. Окладнов, Б. П. Штаркман, Высокомолек. соед., 8, 390, 1966.
  10. Kreckeler, Wick Polivinylchlorid, b. II, Munchen, 1963, p. 396.
  11. A. T. Walter, J. Polymer Sci., 13, 207, 1954.
  12. Тишиус, Пластификаторы, изд-во «Химия», 1964, стр. 45.
  13. J. Ehlers, K. Goldstein, Kolloid-Z., 118, 151, 1950.
  14. Б. П. Штаркман, Е. М. Курев, Л. Н. Малышев, Пласт. массы, 1967, № 6, 58.
  15. Б. П. Штаркман, Т. Л. Яцынина, В. Л. Балакирская, Высокомолек. соед., А12, 149, 1970.
  16. Б. П. Штаркман, Т. Л. Яцынина, Л. И. Видяйкина, В. Л. Балакирская, Д. Н. Борт, Высокомолек. соед., А13, 1894, 1971.
- 

ON THE DEPENDENCE OF ELASTIC MODULUS ON COMPOSITION  
IN THE TERNARY SYSTEM POLY(VINYL CHLORIDE)—DIOCTYL  
PHTHALATE—DIOCTYL SEBACATE

B. P. Shtarkman, L. D. Peterburgskaya, V. L. Balakirskaya,  
E. M. Kurev

S u m m a r y

The concentration dependence of the elastic modulus of the three-component system poly(vinyl chloride) — dioctyl phthalate — dioctyl sebacate has been studied. The dependence of the elastic modulus of the samples obtained in the absence of mechanical treatment passes through extrema. Mechanical treatment of the system (milling) alters significantly the nature of the property-composition dependence, making it monotonic. The systems obtained by gelation of a dispersion and milling have non-equilibrium properties.

---