

УДК 678.01:53

ИССЛЕДОВАНИЕ НАПОЛНЕННОГО И ПЛАСТИФИЦИРОВАННОГО
ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

*Ю. Г. Тарасенко, М. В. Венедиктов, В. П. Дущенко,
Б. С. Колупаев*

Улучшение свойств поливинилхлорида (ПВХ) [1] связано с применением новых эффективных стабилизаторов, пластификаторов и наполнителей. В качестве стабилизаторов и наполнителей ПВХ применяются обычно некоторые соли тяжелых металлов [2, 3] и каолин [5, 6]. Дальнейшая модификация свойств наполненного ПВХ может быть достигнута путем его пластификации [4].

В связи с этим представляет интерес исследование свойств ПВХ, содержащего в качестве активного стабилизирующего наполнителя каолин, модифицированный ионами тяжелых металлов, а также процесс пластификации наполненного таким образом полимера.

Объекты и методы исследования

Исследован сuspензионный ПВХ марки С-65. В качестве наполнителя был выбран каолин Проссяновского месторождения, предварительно отмученный от осадочных пород и высушенный при 105° до постоянного веса. Полученный таким образом ка-

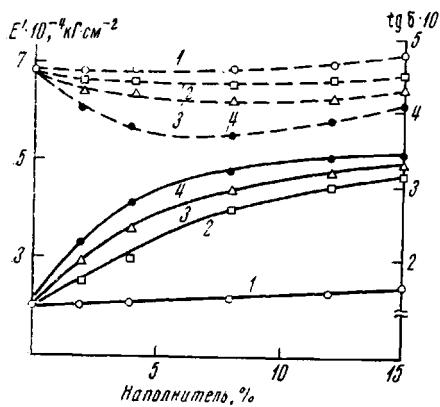


Рис. 1

Рис. 1. Зависимость E' (сплошная линия) и $\text{tg } \delta$ (пунктирная линия) ПВХ от содержания наполнителей:

1 — естественный, 2 — свинцовий, 3 — висмутовый, 4 — ртутный каолин. На рис. 2—5 обозначения те же

Рис. 2. Зависимость температур стеклования (сплошная линия) и текучести (пунктирная линия) ПВХ от содержания наполнителей

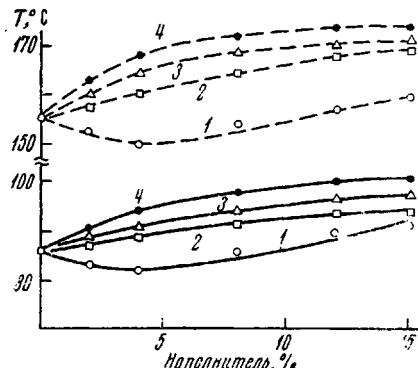


Рис. 2

лии содержит преимущественно адсорбированные ионы кальция [6]. Часть каолина обрабатывали растворами азотнокислотного свинца, висмута и ртути в количествах, соответствующих 10-кратному избытку по сравнению с ионообменной емкостью минерала. После многократной промывки до исчезновения характерных реакций на

ионы металла и высушивания при 105° до постоянного веса получали свинцовый, висмутовый и ртутный каолины [6].

Совмещение наполнителей с ПВХ проводили по методике, разработанной ранее [8], через общую дисперсионную среду на основе циклогексанона с последующим соосаждением наполненного полимера метанолом. Пластификатор — дигидрофталат (ДБФ) — вводили в порошкообразные ПВХ и наполненные системы в виде метанольного раствора с последующим удалением спирта на воздухе и в вакууме. Количество введенного ДБФ контролировали весовым методом. Образцы для исследования в виде пленок готовили горячим прессованием [9].

Для изучения физико-механических свойств и структуры наполненного пластифицированного ПВХ определяли вязкоупругие свойства в области частот 20—200 Гц с использованием метода «язычка», основанного на регистрации изгибных резонансных колебаний тонких пластин $20 \times 5 \times 0,3$ мм с закрепленным концом [10, 11]. Расчет динамического модуля упругости E' и тангенса угла механических потерь $\tan \delta$ проводили по [12]. Температуры переходов в исследуемых полимерных материалах определяли по термомеханическим кривым, полученным на автоматической установке при постоянной скорости нагревания $1,5$ град/мин и нагрузке $3,6$ кГ/см², что позволило наиболее четко фиксировать температуры стекловаления T_c и текучести T_t . Термическую деструкцию ПВХ композиций изучали методом динамического термогравиметрического анализа при нагревании порошкообразного наполненного полимера со скоростью 5 град/мин [13].

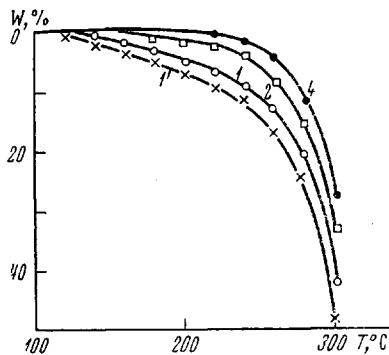


Рис. 3. Термогравиметрические кривые ПВХ (I') и его композиций с 4% наполнителей, W — относительная потеря веса

Лин незначительно влияет на динамические потери. Введение каолина, содержащего ионы Pb^{2+} , Bi^{3+} , Hg^{2+} , приводит к росту жесткости ПВХ, что отражается на значительном увеличении E' и уменьшении $\tan \delta$. Относительно большое влияние оказывают малые количества наполнителей. Подобным образом изменяются и температуры перехода наполненного ПВХ (рис. 2). Однако введение первых долей природного каолина приводит к уменьшению температур перехода, что указывает на его инертность по отношению к данному полимеру. Каолин, модифицированный солями тяжелых металлов, увеличивает T_c и T_t ПВХ. При этом различные формы каолина по активности располагаются в ряду: свинцовый — висмутовый — ртутный каолин.

Модифицированные формы каолина оказывают влияние на термодеструкцию наполненного ПВХ. Результаты рассмотрения термогравиметрических кривых показывают (рис. 3), что при температуре выше 240° процесс термодеструкции не зависит от типа наполнителя. Характер начальных участков термогравиметрических кривых указывает на различие кинетических параметров деструкции ПВХ систем, содержащих каолин с ионами тяжелых металлов. Исходный и наполненный природным каолином ПВХ начинает ощутимо разлагаться с выделением летучих компонентов уже при 115° , введение свинцового каолина приводит к сдвигу начальной точки термодеструкции до 160° , висмутового каолина — до 180° и ртутного каолина до 200° .

Учитывая, что при малых степенях деполимеризации реакция разложения идет по схеме твердое тело \rightarrow твердое тело + газ, методом Фримента — Кэрола [13] были определены значения энергии активации E_a термического дегидрохлорирования ПВХ. Для исходного суспензионного ПВХ рассчитанная E_a оказалась равной 16 ккал/моль, что хорошо согласуется с данными, полученными другими методами [1]. Введение естественного каолина приводит к некоторому снижению E_a до 14 ккал/моль.

Свойства наполненного поливинилхлорида. Изучение вязкоупругих свойств наполненных композиций ПВХ показало, что активность каолина существенно зависит от типа ионов тяжелых металлов, адсорбированных на поверхности (рис. 1). Естественный каолин

В присутствии каолина, модифицированного солями тяжелых металлов, процесс деструкции протекает при более высоких температурах, и значительно возрастает энергия активации процесса: для свинцового каолина до 18 ккал/моль, а для ртутного каолина до 33 ккал/моль. Энергия активации процесса дегидрохлорирования возрастает в пределах, полученных ранее для ПВХ с более упорядоченным строением макромолекул [1].

Наблюдаемое различие в поведении естественного и модифицированных каолинов как наполнителей ПВХ может быть связано только с наличием различных обменных ионов на поверхности глинистых минералов. Вероятно, между поверхностью каолина, содержащего ионы Pb^{2+} , Bi^{3+} , Hg^{2+} , и макромолекулами ПВХ, содержащими полярные группы хлора, образуются достаточно прочные координационные связи по типу донорно-акцепторного взаимодействия. Это возможно в связи с тем, что ионы свинца, висмута и ртути обладают акцепторными свойствами и способны принять неподеленные пары электронов атома хлора, проявляющего донорные свойства [14]. Энергия взаимодействия в исследуемых системах согласно устойчивости хлоридных комплексов этих металлов максимальна в случае ртутного каолина по сравнению с висмутовым, свинцовыми и естественным [15]. Для ионов кальция не характерны такие свойства, поэтому и возникновение каких-либо устойчивых взаимодействий в системе с природным каолином не наблюдается.

Возрастание энергии активации термического дегидрохлорирования ПВХ в присутствии модифицированных глинистых минералов связано с затруднением процесса деструкции ПВХ по ионно-молекулярному механизму [1]. В присутствии активных наполнителей ПВХ тепловое движение связей C—Cl ограничено, поскольку атомы хлора дополнитель но связаны с ионами металлов на поверхности каолина. Поэтому процесс поляризации связей C—Cl с последующим отрывом молекул HCl развивается в достаточной степени при более высоких температурах. Это обусловливает возрастание термостойкости и энергии активации термического дегидрохлорирования ПВХ с ростом энергии донорно-акцепторного взаимодействия между ионами металлов на поверхности каолина и атомами хлора ПВХ. Естественный каолин уменьшает межмолекулярное взаимодействие в ПВХ, что облегчает процесс поляризации связей C—Cl и ускоряет процесс термического дегидрохлорирования наполненных систем.

Возрастание температур перехода ПВХ, наполненного модифицированным каолином, указывает на уменьшение гибкости и подвижности макромолекул и их надмолекулярных структурообразований. Макромолекулы полимера, прочно связанные своими частями с твердой поверхностью наполнителя, входят в состав пачек, и наполнитель оказывает влияние на большие массы полимера [7]. Возникновение донорно-акцепторного взаимодействия ПВХ с поверхностью модифицированного каолина изменяет скорость протекания релаксационных процессов в системе, при этом происходит уменьшение среднего времени релаксации напряжений, она становится более жесткой, что приводит к изменению физико-механических характеристик материала. Уже малые количества активных наполнителей сильно увеличивают E' . Это связано со значительной полярностью элементарных структурных звеньев ПВХ, что обуславливает высокую кооперативность движения. Наличие малой степени кристалличности ПВХ [16, 17] приводит к дополнительному упорядочению полимера в присутствии наполнителей [18]. Ограничение подвижности структурных элементов в присутствии активных наполнителей приводит к уменьшению тангенса угла механических потерь, определяющих диссиацию энергии в наполненной системе.

В присутствии естественного каолина межмолекулярное взаимодействие в наполненном ПВХ уменьшается, что увеличивает подвижность макромолекул и их надмолекулярных образований. Это приводит к снижению температур перехода и к некоторому возрастанию фактора механических

шатель. Увеличение температур перехода при больших наполнениях связано с уменьшением деформируемости материала за счет развития коагуляционной структуры наполнителя, что объективно воспринимается как возрастание T_c и T_g . Некоторое возрастание динамического модуля упругости наполненных естественным каолином ПВХ систем отражает лишь гидродинамическое влияние частиц наполнителя в менее жесткой полимерной дисперсионной среде.

Таким образом, образование достаточно прочных связей типа донорно-акцепторного взаимодействия на границе раздела фаз полимер — наполнитель благоприятствует полимерофилизации наполнителя самим полимером, что улучшает совместимость компонентов и приводит к значительному изменению свойств полимерного мате-

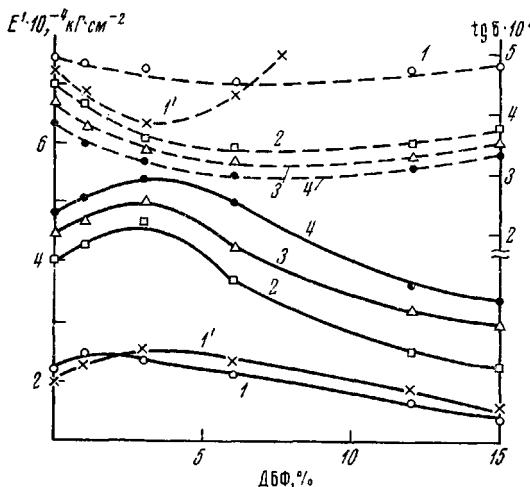


Рис. 4

Рис. 4. Зависимость E' и $\tan \delta$ ПВХ (1') и его композиций с 4% наполнителем от содержания пластификатора

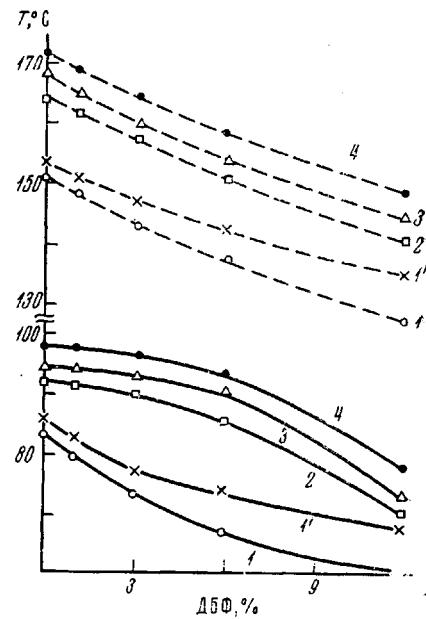


Рис. 5

Рис. 5. Зависимость температур стеклования и текучести ПВХ и его композиций с 4% наполнителем от содержания ДБФ

риала. Это согласуется с полученными ранее данными для систем полигалкилметакрилаты — каолин, где установлено образование связей по типу донорно-акцепторного взаимодействия между гидроксильными группами на поверхности каолина и карбонильными группами макромолекул полимера [19].

Исследование пластифицированного поливинилхlorида. Результаты исследования E' , $\tan \delta$, T_c и T_g ПВХ, пластифицированного ДБФ (рис. 4, 5), согласуются с ранее полученными данными по статическим испытаниям этих материалов [20, 21]. Малые количества пластификатора концентрируются в межпачечном пространстве, при этом повышается подвижность пачечных структур и реализуются кинетически более предпочтительные надмолекулярные образования, что приводит к увеличению E' и уменьшению $\tan \delta$. Дальнейшее увеличение количества ДБФ приводит к уменьшению межмолекулярного взаимодействия за счет внутрипачечной пластификации, что определяет возрастание $\tan \delta$ и уменьшение E' , T_c , T_g .

Свойства наполненного пластифицированного поливинилхlorида. Свойства пластифицированного ПВХ, наполненного естественным инертным каолином и активным модифицированным каолином, различны (рис. 4, 5). Для образцов, содержащих модифицированный каолин, в области малых содержаний ДБФ наблюдается рост E' и уменьшение $\tan \delta$. При больших

содержаниях пластификатора E' уменьшается, а $\operatorname{tg} \delta$ возрастает. Введение ДБФ в ПВХ, содержащий естественный каолин, приводит вначале к незначительному возрастанию E' и уменьшению $\operatorname{tg} \delta$, а затем наблюдается практически линейное уменьшение и увеличение соответствующих параметров.

T_c и T_t композиций ПВХ с естественным каолином понижаются в процессе пластификации значительно в большей степени, чем для исходного полимера, что согласуется с результатами, полученными ранее для систем на основе полиметилметакрилата [7]. T_c и T_t пластифицированного ПВХ, наполненного активными модифицированными каолинами, изменяются принципиально по другому. Малые количества ДБФ практически не влияют на T_c ПВХ с ртутным каолином и несколько понижает T_c систем со свинцовым каолином. Только при содержании пластификатора более 5% наблюдается существенное понижение T_c . В то же время T_t композиций линейно понижается с ростом содержания ДБФ. Инертный наполнитель уменьшает межмолекулярное взаимодействие, и введение пластификатора приводит к дальнейшему возрастанию подвижности макромолекул. При этом взаимодействие на границе раздела фаз полимер — малоактивный наполнитель может уменьшаться за счет преимущественной адсорбции более подвижных молекул пластификатора. Поэтому пластификатор приводит к большому понижению вязкоупругих характеристик и температур перехода наполненных композиций по сравнению с исходным ПВХ.

В присутствии модифицированного каолина, когда наблюдается значительное взаимодействие полимера с наполнителем на границе раздела фаз, процесс упорядочения надмолекулярной структуры ПВХ в присутствии малых количеств ДБФ облегчается вследствие ориентирующего действия твердой поверхности [22]. Это приводит к сильному возрастанию E' и уменьшению $\operatorname{tg} \delta$. T_c композиций с малым количеством пластификатора изменяется несущественно, поскольку адсорбция пластификатора на поверхности наполнителя еще не уменьшает взаимодействие с полимером, и подвижность пачечных образований изменяется незначительно. При этом, чем более сильное взаимодействие на границе раздела фаз полимер — наполнитель, тем меньше влияния оказывают малые количества пластификатора. Дальнейшее увеличение содержания ДБФ приводит к существенному понижению E' и T_c , при этом наблюдается относительно более резкое понижение этих характеристик в наполненных системах по сравнению с исходным полимером, поскольку разрушение более прочных связей в наполненных системах приводит к относительно большему изменению его характеристик. Практически линейное понижение T_t наполненных композиций в процессе пластификации связано с тем, что прочность связей донорно-акцепторного типа между поверхностью наполнителя и полимером значительно уменьшается с ростом температуры, что подтверждают данные термогравиметрии, и пластификатор увеличивает подвижность структурных элементов.

Таким образом, в результате проведенного исследования разработаны активные стабилизирующие наполнители поливинилхлорида на основе природного каолина и показано, что процессы пластификации наполненных полимеров протекают различно в зависимости от прочности связи на границе раздела фаз полимер — наполнитель.

Выводы

1. Исследованы вязкоупругие свойства, тепло-, термостойкость поливинилхлорида (ПВХ), пластифицированного дибутилфталатом (ДБФ) и наполненного каолином, модифицированным солями тяжелых металлов: свинца, висмута и ртути.

2. Установлено, что каолин, содержащий на поверхности адсорбированные ионы свинца, висмута и ртути, является активным стабилизирующим

наполнителем ПВХ. Наполнители улучшают вязкоупругие характеристики материала и значительно увеличивают термостойкость ПВХ в результате донорно-акцепторного взаимодействия между поверхностными ионами минерала и атомами хлора макромолекул полимера.

3. Показано, что малые количества ДБФ увеличивают, а большие — понижают динамический модуль упругости E' за счет упорядочения надмолекулярной структуры ПВХ. Соответствующим образом фактор механических потерь вначале уменьшается, а затем несколько растет.

4. Найдено, что процесс пластификации наполненных полимеров проходит различно в зависимости от прочности связи полимер — наполнитель. Введение пластификатора в ПВХ, наполненный инертным наполнителем, приводит к более резкому понижению физико-механических характеристик материала по сравнению с исходным полимером. Пластификация ПВХ, содержащего активные наполнители, сопровождается вначале малыми изменениями температуры стеклования материала и большим ростом E' , а затем большие количества ДБФ приводят к резкому понижению исследованных показателей.

Киевский государственный университет
им. Т. Г. Шевченко

Всесоюзный научно-исследовательский
институт аналитического приборостроения.

Киевский государственный педагогический
институт им. А. М. Горького

Поступила в редакцию
26 I 1970

ЛИТЕРАТУРА

1. Получение и свойства поливинилхлорида, под ред. Е. Н. Зильбермана, изд-во «Химия», 1968.
2. Г. Я. Гордон, Стабилизация синтетических полимеров, изд-во «Наука», 1963, стр. 208.
3. Сб. Старение и стабилизация полимеров, под ред. М. Б. Неймана изд-во «Наука», 1964, стр. 133.
4. Сб. Труды ВНИИ новых строительных материалов, вып. 15/23, 1967, стр. 7.
5. W. Schubert, Plaste und Kautschuk, 9, 28, 1962.
6. Р. Е. Гри姆, Минералогия глин, Изд-во иностр. лит., 1956.
7. Ю. С. Липатов, Физико-химия наполненных полимеров, изд-во «Наукова думка», 1967.
8. И. А. Усков, Ю. Г. Тарабенко, Т. А. Кусницына, Высокомолек. соед., 3, 37, 1961.
9. Л. Н. Игоинин, Ю. В. Овчинников, С. А. Аржаков, Докл. АН СССР, 120, 1062, 1958.
10. K. Nozaga, Chem. High Polymers Japan, 12, 527, 1956.
11. Дж. Ферри, Вязкоупругие свойства полимеров, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 53.
12. Ю. В. Зеленев, Г. М. Бартенев, Г. К. Демишев, Заводск. лаб., 29, 863, 1963.
13. Новое в методах исследования полимеров, под ред. З. А. Роговина, В. П. Зубова, Изд-во «Мир», 1968, стр. 148.
14. Д. Бейлор, Д. Буш, Химия координационных соединений, Изд-во иностр. лит., 1960.
15. К. Б. Яцимирский, В. П. Васильев, Константы нестойкости комплексных соединений, изд-во «Химия», 1959.
16. К. С. Минскер, А. К. Кронман, Б. Ф. Теплов, Е. Е. Рылов, Высокомолек. соед., 4, 383, 1962.
17. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Т. Ш. Талипов, Высокомолек. соед., 5, 1809, 1963.
18. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, Высокомолек. соед., 2, 1093, 1960.
19. Ю. Г. Тарабенко, И. А. Усков, В. П. Соломко, Укр. химич. ж., 30, 86, 1964.
20. К. Тиниус, Пластификаторы, Изд-во иностр. лит., 1964.
21. И. Н. Разинская, Б. П. Штаркман, П. В. Козлов, Высокомолек. соед., 6, 472, 1964.
22. П. В. Козлов, ЖВХО им. Д. И. Менделеева, 9, 660, 1964.

AN INVESTIGATION OF FILLED PLASTICIZED POLYVINYLCHLORIDE

*Yu. G. Tarasenko, M. V. Benediktov, V. P. Duschenko,
B. S. Kolupaev*

Summary

The viscous and elastic properties, heat and thermostability of polyvinylchloride (PVC) plasticized by dibutylphthalate and filled with kaolin and modified by lead, bismuth and mercury salts were studied. Modified clay minerals are active fillers for PVC and improve the observed properties of this polymer due to the formation of donor-acceptor coordination bonds between surface kaolin ions and chlorine atoms in the polymer macromolecule. Kaolin of course is an inert PVC filler. The plasticization of filled systems depends on the bond strength at the border between the polymer—filler phases. The adding of plasticizer into a composition containing inert filler brings about a sharper decrease in the transition temperature as compared to plasticization of the initial polymer. Small quantities of plasticizer do not influence greatly the glass transition temperature of PVC filled with active mineral fillers, however large quantities of plasticizer lower the glass transition temperature proportionally.
